PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 22/23 — 1. Dezember 1935. Redaktionsschluß für Nr. 1 am 14. Dezember 1935. — 36. Jahrgang

INHALT:

Nachrichten. S. 716.

Vorträge auf der II. Deutschen Physiker-Tagung in Stuttgart vom 22. bis 28. September 1935:

I. Elektronen- und Ionenleitung fester Körper

1. Zusammenfassende Vorträge:

B. Gudden und W. Schottky, Probleme der Ionen- und Elektronenleitung in nichtmetallischen festen Körpern (Übersicht). S. 717.

C. Wagner, Fehlordnungserscheinungen in Ionengittern als Grundlage für Ionen- und Elektronenleitungen. S. 721.

F. Hund, Theorie der Elektronenbewegung in nichtmetallischen Kristallgittern (Bericht). S. 725.

R. de Kronig, Beiträge der Röntgenanalyse zur Frage der Elektronenterme in Ionengittern. S. 729.

R. W. Pohl, Elektronenleitung in Alkalihalogenidkristallen. S. 732.

2. Einzelvorträge:

R. Hilsch, Thermische Bildung von Farbzentren und deren Lebensdauer. S. 735.

O. Stasiw, Die thermische Diffusion der Farbzentren. S. 737.

E. Mollwo, Elektrizitätsleitung in Schmelzen von Alkalisalzen mit einem stöchiometrischen Überschuß von Alkalimetall. S. 740.

A. Smekal, Bildung von Gegenspannungen in festen Ionenleitern. S. 742.

W. Meyer, Beitrag zur Elektrizitätsleitung in Halbleiterwerkstoffen. S. 749.

G. Mönch, Thermospannung, Peltierwärme und Photospannung am Element Kupfer–Kupferoxydul-Kupfer. S. 755.

W. Jost, Berechnung der Größe und Druckabhängigkeit von Ionen-Fehlordnungsenergien und Beweglichkeiten in Kristallen. S. 757.

F. Waibel, Über die elektrische Leitfähigkeit des Kupferoxyduls im Gleichgewicht mit seinen Nachbarphasen. S. 760.

A. Gehrts, Glühelektronenemission und Elektronenleitung fester Körper. S. 764.

H. Lueder und E. Spenke, Über den Einfluß der Wärmeableitung auf das elektrische Verhalten von temperaturabhängigen Widerständen. S. 767.

II. Ultrastrahlung und Kernphysik

1. Zusammenfassende Vorträge:

P. M. S. Blackett, Zum Ultrastrahlungsproblem. S. 773.

W. Bothe, Wege und Arten der künstlichen Atomumwandlung. S. 776.

C. F. v. Weizsäcker, Die für den Bau der Atomkerne maßgebenden Kräfte. S. 779.

2. Einzelvorträge:

H. Kulenkampff, Beobachtungen über den Durchgang der Ultrastrahlung durch Materie. S. 785.

W. Messerschmidt, Untersuchungen der Ionisation durch Ultrastrahlung mit einer Doppelkammer. S. 788.

J. Barnóthy und M. Forró, Über die solare Komponente der Ultrastrahlung. S. 789.

E. G. Steinke, Ultrastrahlung und Nova Herculis. (Kurzer Bericht über Simultanmessungen.) S. 791.

G. Pfotzer, Messungen der Ultrastrahlung in der Stratosphäre mit einer Dreifachkoinzidenzapparatur. (Vorläufige Mitteilung.) S. 794.

F. Weischedel, Eine Methode zur Registrierung Hoffmannscher Stöße. S. 796.

A. Ehmert, Zum Richtungseffekt der Ultrastrahlung. S. 798.

A. Trost, Untersuchungen an Zählrohren mit der Braunschen Röhre. (Vorläufige Mitteilung.) S. 801.

O. Haxel, Die Protonenspektren der Elemente Magnesium, Silizium und Schwefel bei Beschießung mit raschen Alphastrahlen. S. 804.

R. Fleischmann, Erzeugung von sekundärer γ-Strahlung durch Neutronen. S. 806.

H. Teichmann, Über ein einfaches Relais für Greinachersche Funkenzähler. S. 808.

W. Gentner, Zur Größe und Zusammensetzung des Absorptionskoeffizienten harter γ-Strahlen. S. 810.

H. Schüler, Über die Abweichung der elektrischen Ladungsverteilung von der Kugelsymmetrie bei einigen Atomkernen. S. 812.

III. Vorträge aus verschiedenen physikalischen Gebieten

1. Zusammenfassende Vorträge:

A. Sommerfeld, Über die Dimensionen der elektromagnetischen Größen. S. 814.

2. Einzelvorträge:

L. Zehnder, Die merkwürdig vielfachen Leistungen des klassisch einfachsten elastischen Wasserstoffatoms. S. 820.

W. Steubing, Neue Untersuchungen von Linien des Heliums und Wasserstoffs mit gekreuztem elektrischen und magnetischen Feld. S. 822.

G. Joos und H. Böhm, Der Einfluß von schwerem Kristallwasser auf die linienhaften Absorptionsspektren von Chromalaunen. S. 826.

H. Fischer und W. Weizel (Vorgetragen von H. Fischer), Diffusionseffekte im negativen Glimmlicht bei behinderter Entladung. S. 827.

E. Flegler und H. Raether, Untersuchung von Gasentladungsvorgängen mit der Nebelkammer. S. 829.

M. Renninger, Röntgenmessungen an Diamanten. S. 834.

H. Seemann, Röntgeninterferenzen bei Berührung von Strahlenquelle und Kristall. S. 837
W. Kramer, Künstliche Kristallgitter für Interferenzen mit optischem Licht. S. 841.
R. Suhrmann und G. Barth, Die Änderung des elektrischen Widerstandes und des Reflexionsvermögens von bei tiefer Temperatur kondensierten Metallspiegeln. S. 843.
H. Mayer, Über Alkalischichten atomarer Dicke auf Platin. S. 845.
F. Zernike, Das Phasenkontrastverfahren bei der mikroskopischen Beobachtung. S. 848.
W. Hanle und F. Heidenreich, Die Polarisation des Ramanstreulichtes. S. 851.
A. Unsöld, Nomographische Darstellung der Sahaschen Gleichung. S. 854.
W. Koch, Über Sondermessungen in zeitlich veränderlichen Entladungen. S. 855.
M. Knoll, Aufladepotential und Sekundäremission elektronenbestrahlter Körper. S. 861.
W. Kast, Feldstärke- und Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten anisotroper Flüssigkeiten. S. 869.
T. Schlomka, Über eine Methode zur Berechnung von Vektorpotentialfeldern. S. 873.
W. Glaser, Beweis der Planck-de Broglieschen Beziehungen. S. 875.
W. Wessel, Diracsche Spintheorie und nichtlineare Feldgleichungen. S. 878.
H. Auer, Magnetische Untersuchung der Ausscheidungshärtung. S. 880.
R. Holm und B. Kirschstein, Über den Widerstand dünnster Fremdschichten in Metallkontakten. S. 882.
F. Hund (Unter Mitwirkung von B. Mrowka), Zustände der Elektronen in Kristallgittern. S. 888.
W. Braunbek, Gibt es in hochkomprimierten Metalldämpfen eine metallische Leitfähigkeit? S. 891.
U. Dehlinger, Die Elektronenkonfiguration der supraleitenden Metalle. S. 892.
A. Sommerfeld und B. W. Bartlett (Vorgetragen von A. Sommerfeld), Über die longitudinale Widerstandsänderung im Magnetfelde nach der elementaren Theorie. S. 894.

Besprechungen:

F. Schuster, Stadtgas-Entgiftung. (Chemie und Technik der Gegenwart, Bd. 14.) S. 899.
R. Doczekal, Absolute thermische Daten und Gleichgewichtskonstante. S. 899.
Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Systemnummer 4: Stickstoff. Lieferung 2. 8. Auflage. S. 900.
Helvetica Physica Acta. La théorie des électrons dans les métaux. S. 900.
W. Swietoslawski, Thermochimie. S. 900.

Nachtrag zum Vorlesungsverzeichnis für das Winterhalbjahr 1935/36. S. 901.

NACHRICHTEN.

Die **ACHEMA VIII**, Ausstellung für chemisches Apparatewesen, organisiert von der DECHEMA, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen E. V., wird Anfang September 1937 anläßlich der 50. Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker in Frankfurt a. M. stattfinden. Maßgebend für die Wahl des Ausstellungsortes war neben der günstigen wirtschaftlichen und geographischen Lage die Tatsache, daß 1887 in Frankfurt a. M. der Verein Deutscher Chemiker gegründet wurde.

Nobelpreis 1935: für Physik Professor James Chadwick F. B. A. von der Universität in Liverpool (England), für Chemie die Professoren an der Universität Paris Fréderic Joliot und seine Gattin Mme. Irene Curie-Joliot.

Habilitiert: an der Technischen Hochschule Graz Dr. Max Pestemer für physikalische Chemie, an der Universität Freiburg i. Br. Dr. G. Riebenäcker für anorganische und analytische Chemie.

Ernannt: der a. o. Professor für chemischen Apparatebau an der Technischen Hochschule Karlsruhe Dr.-Ing. Emil Kirschbaum zum ord. Professor ebenda, der Dozent an der Universität Berlin Dr. Hans Joachim Schumacher zum ord. Professor für physikalische Chemie an der Universität Frankfurt a. M., der a. o. Professor an der Universität Erlangen Dr. Friedrich Karl Schmid zum ord. Professor der Mathematik an der Universität Jena, der a. o. Professor an der Universität Halle Dr. Hermann Reinhold zum ord. Professor für physikalische Chemie an der Universität Gießen, der Honorarprofessor an der Technischen Hochschule Hannover Dr. Rudolf Hase zum ord. Professor für technische Physik ebenda, Dr. Adolf Fry zum ord. Professor in der Abteilung für allgemeine Technologie an der Technischen Hochschule Berlin, der Dozent habil. Dr. Richard Berg an der Universität Königsberg zum a. o. Professor für analytische Chemie ebenda.

Ehrung: dem Direktor des Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik in Berlin-Dahlem Professor Dr. Peter Debye wurde von der Königl. Akademie der Wissenschaften in Amsterdam die Lorentzmedaille verliehen.

In den Ruhestand: der a. o. Professor der anorganischen Chemie an der Universität Berlin Dr. Ernst H. Riesenfeld, der ord. Professor für Mineralogie, Geochemie und Kristallchemie an der Universität Göttingen Dr. Viktor Moritz Goldschmidt (nach Oslo übergesiedelt), der a. o. Professor für Kolloidchemie an der Technischen Hochschule Dresden Dr. Alfred Lottermoser.

Gestorben: der frühere a. o. Professor der Meteorologie an der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin Dr. Emil Less, der ord. Professor für physikalische Chemie an der Universität Budapest Dr. Gustav Buchböck, der frühere ord. Professor der Chemie an der Universität Innsbruck Dr. Karl Brunner, der a. o. Professor für Röntgenphysik und Röntgentechnik an der Technischen Hochschule Darmstadt Dr. Paul Knipping, der ord. Professor der analytischen Chemie an der Universität Irkutsk Dr. E. Frank-Kamineckij, der ord. Professor für organische Chemie an der Bundeslehr- und Versuchsanstalt für chemische Industrie in Wien Dr. Norbert Fröschl.

Vorträge auf der 11. Deutschen Physiker-Tagung in Stuttgart vom 22. bis 28. September 1935

I. Elektronen- und Ionenleitung fester Körper

1. Zusammenfassende Vorträge

Probleme der Ionen- und Elektronenleitung in nichtmetallischen festen Körpern

(Übersicht)

Von B. Gudden, Erlangen, und W. Schottky, Berlin-Siemensstadt

Inhalt: 1. Wissenschaftliche und technische Bedeutung des Problems. 2. Allgemeines. 3. Ionenleitung, Bedeutung der Gitterlücken. 4. Elektronenleitung, Störstellentheorie. 5. Beziehungen zu optischen und Röntgen-Untersuchungen. 6. Probleme des Leitungsmechanismus.

1. Wissenschaftliche und technische Bedeutung des Problems

Diese Übersicht soll einige Tatsachen und Begriffe in Erinnerung bringen, die dem behandelten Thema zugrunde liegen; darüber hinaus soll auf einige neue Lösungsversuche sowie auf ungelöste Fragen hingewiesen werden.

Das Thema bildet keineswegs ein enges Sondergebiet, sondern die Bewegung elektrischer Ladungen im festen Körper steht in Beziehung zu ziemlich allen Fragen, die den Bau des festen Körpers überhaupt betreffen; ebenso bestehen fruchtbare Wechselbeziehungen zu anorganischer, analytischer und vor allem physikalischer Chemie, zu Thermodynamik, Atomphysik und Wellenmechanik, wie die Folgevorträge zeigen.

Neben der rein wissenschaftlichen Bedeutung wächst auch dauernd die technische. Nur einiges sei in dieser Hinsicht erwähnt:

Widerstände mit negativem Temperaturkoeffizienten (Heißleiter) ermöglichen zeitliche Verzögerungen und nichtlineare, sogar fallende Charakteristiken. Über besondere Eigenschaften der Heißleiter im Zusammenhang mit ihrer Wärmeableitung berichten später die Herren Lueder und Spenke. Sehr hohe Temperaturkoeffizienten führen zu empfindlichen Widerstandsthermometern, verschwindender Temperaturkoeffizient zu guten Hochohmwiderständen. Bleibt die Leitfähigkeit auch bei höchsten Temperaturen sehr klein, so erhalten wir die wichtigen „Glühisolatoren". Zu den Anwendungen gehören auch die Vorgänge in Trockengleichrichtern und Sperrschichtphotozellen (Vortrag Waibel), sowie der Stromdurchgang durch dünnste, hochisolierende Oberflächenschichten, die in Elektrolytkondensatoren, „Potenzleitern" usw. auftreten. Einen Beitrag hierzu bringen die Herren Kessel und Störmer in der Fachsitzung am Donnerstag. Auch die zusammengesetzten Glüh- und Photokathoden gehören wahrscheinlich hierher. Schließlich sei wenigstens auf die Möglichkeit hingewiesen, elektromotorische Kräfte in festen Elektrolyten mit Konzentrationsgefälle zu einem vielleicht einmal wirtschaftlicheren Umsatz von chemischer in elektrische Energie auszunutzen.

Im folgenden werden, abgesehen von der metallischen Leitung, auch alle Grenzflächenerscheinungen außer Betracht bleiben, obwohl gerade diese grundsätzlich und technisch von besonderer Wichtigkeit sind.

2. Allgemeines

Bekanntlich wird in nichtmetallischen festen Körpern die elektrische Leitung durch Ionen wie Elektronen vermittelt, wobei die Bestimmung der Einzelanteile experimentell oft schwierig und theoretisch nicht voraussagbar ist. Beide Leitungsarten unterscheiden sich weder in der Größe, noch in der Temperaturabhängigkeit grundsätzlich. Mindestens abschnittsweise gilt für beide Leitungsmöglichkeiten ein Temperaturgesetz der Form:

$$\sigma = A\, e^{-\frac{B}{kT}}.$$

Die Deutung dieser Temperaturabhängigkeit und die Zurückführung der sogenannten „Konstanten" A und B auf andere bekannte Größen ist eine Hauptaufgabe und auf das engste mit der Frage nach dem Leitungsmechanismus verknüpft.

3. Ionenleitung, Bedeutung der Gitterlücken

Da auf die Ionenleitung in dem Bericht von Herrn Wagner und dem Vortrag von Herrn Jost genauer eingegangen wird, sei hier darüber nur folgendes gesagt. Man unterscheidet zwischen einer „strukturunempfindlichen" „Hochtemperatur"-Leitung in der Nähe des Schmelzpunktes und einer „strukturempfindlichen" „Tieftemperatur"-Leitung. Nur die erstere kann angenähert als Materialkonstante betrachtet werden. Einmütigkeit besteht darüber, daß in beiden Fällen Störstellen des Gitters Träger der Leitung sind; der Unterschied besteht nur darin, daß diese bei der strukturunempfindlichen Leitung thermodynamisch bedingt sind und reversibel auch in einem Gitter auftreten, das bei tiefsten Temperaturen ideale Ordnung aufweist, während bei der von Probe zu Probe größenordnungsmäßig schwankenden Tieftemperaturleitung Störungen verantwortlich sind, die auch beim absoluten Nullpunkt vorhanden sind; das mögen mole-

kulare Fehlordnungen sein oder wirkliche Poren und Klüfte. In der Temperaturabhängigkeit unterscheiden sich beide Leitungsarten dadurch, daß bei der Tieftemperaturleitung die „A-Konstante" um einige Zehnerpotenzen, die „B-Konstante" 3—4 mal kleiner ist als bei der Hochtemperaturleitung ein und desselben Stoffes.

Man pflegt B in Ionenleitern als Summe zweier Energien zu deuten: derjenigen, die zur Schaffung der Fehlordnung nötig ist, und der Energieschwelle, die überwunden werden muß, um eine solche Fehlordnung im Gitter auf eine äquivalente Stelle in der Feldrichtung weiterzuschieben; A dagegen soll mit der Gesamtzahl der für den Leitungsvorgang in Betracht kommenden Ionen in Beziehung stehen.

Dieses Bild wird den Erfahrungen bei den Alkalihalogeniden und manchen anderen festen Ionenleitern befriedigend gerecht, versagt aber bei den besonders guten Ionenleitern, wie beispielsweise dem regulären Jodsilber. Für derartige Stoffe ist kürzlich von einem Nachbargebiet befriedigende Aufklärung gekommen, und zwar durch röntgenographische Strukturbestimmungen. So gibt Strock[1]) für das α-AgJ an, daß die Jodionen eine dichte Kugelpackung bilden, während sich die Ag-Ionen unregelmäßig auf die Lücken zwischen den Ionen des Jodgitters verteilen: für zwei Ag-Ionen stehen jeweils 30 gleichartige Lücken in der Elementarzelle zur Verfügung. Ganz ähnlich ist es nach Ketelaar[2]) beim α-Ag_2HgJ_4; hier verteilen sich die drei Kationen unregelmäßig auf jeweils vier Gitterplätze. Ein derartiger Bau macht neben anderen Besonderheiten derartiger Stoffe ihre ungewöhnlich hohe, kationische Leitfähigkeit anschaulich verständlich. Man wird diese Leitungsart zweckmäßig mit besonderem Namen, etwa „Lückengitter-Leitung", bezeichnen; das wesentliche ist, daß keine besondere „Auflockerungsenergie" mehr erforderlich ist, sondern nur noch die Schwellenenergie für den Platzwechsel.

Überlegungen, die die Bedeutung thermisch oder chemisch bedingter Lücken auch für die Hochtemperaturleitung dichtgepackter Gitter erhellen, behandeln die Vorträge der Herren Wagner und Jost. Hier sei nur erwähnt, daß die Wanderung von Gitterlücken anschaulich wesentlich befriedigender ist als die Verschiebung von Ionen auf Zwischengitterplätzen, sofern es sich um dichtgepackte Gitter und annähernd gleich große Ionen handelt. Da entsprechende Überlegungen auch für die Tieftemperaturleitung anwendbar erscheinen, wird voraussichtlich die Bedeutung der früher stark betonten inneren Klüfte der „Realkristalle" für die Elektrizitätsleitung wieder stark zurücktreten.

[1]) L. W. Strock, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **25** (1934), 441.
[2]) J. A. A. Ketelaar, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **26** (1934), 327.

Zusammenfassend ist zu beachten, daß trotz äußerlicher Gleichartigkeit recht verschiedenartige Ionenleitungsvorgänge im festen Körper unterschieden werden müssen; dabei kann die Leitung rein kationisch oder rein anionisch oder gemischt erfolgen und dies noch in einem mit der Temperatur wechselnden Anteil.

4. Elektronenleitung, Störstellentheorie

Die Ionenleitung kann von Elektronenleitung begleitet werden; man vergleiche den Vortrag des Herrn Pohl. Einfacher ist es, wenn praktisch reine Elektronenleitung vorliegt. Zu ihrer Aufklärung werden lichtelektrische und magnetische Beobachtungen mit ähnlichem Nutzen herangezogen wie Diffusionsbeobachtungen bei der Ionenleitung.

Zur Erklärung der Elektronenleitung in Ionengittern sind verschiedene Standpunkte möglich: den chemischen vertritt der Bericht des Herrn Wagner, den der Wellenmechanik der Bericht des Herrn Hund; im folgenden werden von beiden Betrachtungsweisen die anschaulichsten Vorstellungen benutzt und gesagt, wie man die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit zu deuten versucht und was über den Mechanismus der Leitung vermutet wird.

Der leitende physikalische Grundgedanke ist die Vorstellung, daß auch im festen Körper, ähnlich wie beim isolierten Atom, erlaubte und nicht erlaubte Energiezustände miteinander wechseln, die sich hier als Bänder symbolisch wiedergeben lassen (Abb. 1).

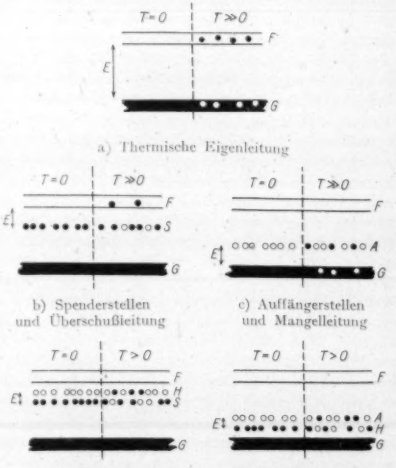
Es wird angenommen, daß sich Elektronen innerhalb eines solchen erlaubten Bandes bewegen können, ohne irgendwelche Schwellen zu überwinden, jedoch ist eine Leitung nur dann möglich, wenn noch unbesetzte Plätze vorhanden sind.

In der Abb. 1a sei G das oberste beim absoluten Nullpunkt voll besetzte, F das nächst höhere und völlig unbesetzte erlaubte Band. Dieser Stoff ist dann zunächst ein Isolator. Bei höheren Temperaturen stellt sich nach einer zuerst von dem englischen Theoretiker A. H. Wilson gegebenen Deutung ein Gleichgewicht zwischen „freien" Elektronen in F und „Löchern" in G ein, und es entsteht dadurch eine exponentiell mit der Temperatur wachsende Leitfähigkeit. Die Leitung durch die „freien" Elektronen in F wird als Überschußleitung bezeichnet, die Leitung in G als „Mangel- oder Defektleitung" (auch Löcher- oder Ersatzleitung). Diese „Mangelleitung" besteht, korpuskular betrachtet, im Ersatz eines fehlenden Elektrons durch ein anderes, in der Feldrichtung folgendes und verhält sich daher durch die rückwärtige Verlagerung der Elektronenlücke wie die Wanderung einer positiven Elementarladung. Ein derartiger Vorgang ist zuerst experimentell aufgefunden worden, und zwar bei der lichtelektrischen Leitung in Isolatoren

als sogenannter „positiver Anteil des Primärstromes" (1923). In neuerer Zeit hat die Annahme eines solchen Leitungsvorganges eine wesentliche Stütze erfahren durch Thermokraftmessungen an Cu_2O und NiO, die von C. Wagner und seinen Schülern ausgeführt wurden. Theoretisch vielleicht von noch größerem Interesse sind die Beobachtungen des Halleffektes, der bei derartigen Stoffen ein anomales Vorzeichen besitzt und dadurch auf eine Teilchenart hindeutet, die nicht nur eine positive Ladung, sondern auch eine positive Masse besitzt. Dieser Befund ist vom klassischen Standpunkt aus völlig unverständlich; klassische Elektronen müßten, gleichviel, ob sie sich als Überschußelektronen oder durch Sprünge von Loch zu Loch fortbewegen, immer das normale Vorzeichen des Halleffektes zeigen. Eine wellenmechanische Deutung ist, zunächst für Metalle, von R. Peierls gegeben worden; nach Heisenberg und Peierls hat man einzelnen Elektronenlöchern, die sich am oberen Rande eines sonst voll besetzten Bandes ausbilden, in vieler Beziehung ähnliche Eigenschaften zuzuschreiben wie einem korpuskularen Teilchen mit positiver Ladung und positiver Masse. Man wird also in vielen Fällen nicht nur von dem Vorgang der Mangel- oder Defektleitung, sondern auch von einem diese Leitung tragenden Korpuskel, dem Mangel- oder Defektelektron, zu sprechen haben.

Für das eben erwähnte einfachste Modell eines elektronischen Halbleiters (Abb. 1a) ist jedoch bisher noch kein Beispiel mit Sicherheit beobachtet. Es würde in gewisser Parallele stehen zur Hochtemperaturleitung solcher fester Ionenleiter, bei denen nur eine Ionenart ihren Platz verläßt und gleichviel Lücken und Zwischenionen bildet. Vielmehr wird in allen genauer untersuchten Elektronenleitern die Leitfähigkeit entscheidend von stöchiometrischen Störungen beeinflußt. Zur Deutung hat man örtliche Energiezwischenwerte angenommen, die von den stöchiometrischen Störstellen erzeugt werden (Abb. 1b). Während bei $T = 0$ alle örtlichen Energieniveaus besetzt sind, soll bei höherer Temperatur eine Verteilung zwischen besetzten Störstellen und „freien" Elektronen im F-Band eine exponentiell mit der Temperatur wachsende Leitfähigkeit (Überschußleitung) in F bedingen. Nun lehrt die Erfahrung, daß das Vorzeichen der Hall- und Thermospannung verschieden ist, je nachdem Metall- oder Metalloidüberschuß die Leitung verbessert. Daher hat Peierls [1932[3]] zwei Arten von Störstellen unterschieden: Spenderstellen oder Donatoren (S) bei Halbleitern mit Metallüberschuß und Auffängerstellen oder Akzeptoren (A) bei Halbleitern mit Metalloidüberschuß. Derartige A-Stellen (Abb. 1c) sind bei $T = 0$ unbesetzt, und höhere Temperatur bewirkt eine Verteilung zwischen besetzten A-Stellen und Löchern im G-Band. Mit steigender Temperatur wächst exponentiell eine Mangelleitung.

Mit der Temperaturabhängigkeit wird so auch das Vorzeichen von Hall- und Thermospannung gedeutet. Man mag die Störstellen chemisch auffassen: A-Stellen beispielsweise als CuO in Cu_2O, CuJ_2 in CuJ, Ni_2O_3 in NiO, und S-Stellen beispielsweise als WO_2 in WO_3, Na in NaCl, Zn in ZnO, Ag in Ag_2S usw., aber es ist fraglich, ob eine solche Auffassung in allen Fällen zutrifft.



a) Thermische Eigenleitung

b) Spenderstellen und Überschußleitung

c) Auffängerstellen und Mangelleitung

d) Spenderstellen und unbesetzte Haftstellen; Tunnelhaftleitung durch Elektronen im H-Niveau

e) Auffängerstellen und besetzte Haftstellen; Tunnelhaftleitung durch Defektelektronen im H-Niveau

Abb. 1

Nun kann aber auch das Bild mit den A- und S-Stellen noch keineswegs befriedigen. In seiner einfachen Form sollte erwartet werden, daß für einen bestimmten Stoff eine kennzeichnende und temperaturunabhängige B-Konstante ermittelt wird, während A, abgesehen von der darin enthaltenen, für alle Elektronenleitung gültigen Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit, eine bestimmte Funktion der Störstellenkonzentration sei. Demgegenüber zeigt die Erfahrung, daß die B-Werte an ein und demselben Stoff je nach Vorbehandlung und Temperaturbereich jeden beliebigen Wert innerhalb gewisser Grenzen — beispielsweise 0,007 bis 0,4 Elektronenvolt beim ZnO[4]) und 0,1—0,7 beim Cu_2O[5]) — annehmen und daß die A-Werte keine

[3]) R. Peierls, Ergebn. d. exakt. Naturwiss. **11** (1932), 319; wegen der molekularen Deutung der A-Stellen vgl. W. Schottky, Phys. Zeitschr. **34** (1933), 863.

[4]) O. Fritsch, Ann. d. Phys. (5) **22** (1935), 375.

[5]) Vgl. G. Kapp u. M. Tren, Erlang. Ber. **65** (1934), 215.

ersichtliche Beziehung zur Vorbehandlung aufweisen. Hierzu vergleiche man den Vortrag Meyer.

Formal läßt sich dieser Tatsache durch einige Zusatzhypothesen Rechnung tragen. Zwei derartige Möglichkeiten seien erwähnt: Schottky[6]) hat früher eine temperaturabhängige Assoziation der Störstellen erwogen, und unveröffentlichte Erlanger Beobachtungen über Temperaturabhängigkeit der lichtelektrischen Absorption und der magnetischen Suszeptibilität könnten als Stützen dieser Vorstellung gewertet werden. Neuerdings hält Schottky aber auch einen ganz anderen Leitungsmechanismus für möglich: eine „Tunnelhaftleitung". Darunter soll folgendes verstanden werden: zwischen G- und F-Band (Abb. 1d und e) werden weitere örtliche Energiezustände — „Haftstellen" — angenommen und bei höherer Temperatur ein Besetzungsgleichgewicht zwischen diesen und den A- bzw. S-Stellen. Infolge eines wellenmechanischen Tunneleffektes soll dann eine Elektronenleitung durch unmittelbaren Übergang von einer besetzten zur benachbarten unbesetzten Haftstelle möglich sein; die Wahrscheinlichkeit dafür wächst außerordentlich stark mit abnehmendem Abstand dieser Stellen und abnehmender Entfernung von einem erlaubten Band im Gitter. Diese Vorstellung würde die beispielsweise am Cu_2O beobachtete, unverhältnismäßig starke Erhöhung der Kaltleitfähigkeit mit wachsender Störstellenkonzentration deuten können. Diese Leitungsart sollte eine exponentiell mit der reziproken Temperatur ansteigende Leitfähigkeit, jedoch eine temperaturunabhängige Beweglichkeit erwarten lassen und, da eine solche von Waibel bei sehr sauerstoffreichem Cu_2O in der Tat beobachtet wurde, wird man eine solche „Tunnelhaftleitung" ernsthaft in Betracht ziehen dürfen. Sie wird allerdings immer nur dann beobachtbar sein, wenn eine normale Überschuß- oder Mangelleitung noch ganz geringfügig ist; kommt eine solche mit ins Spiel, so wird durch die Anwesenheit von Haftstellen wohl noch der Temperaturgang der Leitfähigkeit geändert, aber nicht mehr ihr Charakter.

Ersichtlich befindet man sich hier auf sehr hypothetischem Boden, und die geglückte Anpassung der Vorstellungen an die Tatsachen beweist bei so verwickelten Bildern noch nicht die Richtigkeit des Bildes. Sicher ist nur, daß die Verhältnisse tatsächlich viel verwickelter, sind als zunächst erhofft werden durfte.

5. Beziehungen zu optischen und Röntgen-Untersuchungen

Frühzeitig sind daher noch andere Wege beschritten worden, um die hypothetischen Energiezustände zu ermitteln. Vor allem ist ein Zusammenhang mit der lichtelektrischen Absorption gesucht worden. Das $h\nu$ eines lichtelektrischen Absorptionsbandes sollte $2B$ entsprechen, nach anderen Überlegungen sollte das $h\nu$ der langwelligen Grenze lichtelektrischer Absorption dem Wert B entsprechen. Beide Vermutungen entsprechen der Erfahrung schlecht. De Boer und van Geel[7]) haben jüngst begründet, daß überhaupt kein einfacher Zusammenhang zwischen lichtelektrischer und thermischer „Ablösearbeit" bestehe; sie gehen dabei von der Auffassung aus, daß die Störstellen adsorbierte Atome an inneren Grenzflächen seien und wenden die an Molekülen gut bewährte Potentialkurvenvorstellung und das Franck-Condon-Prinzip an. Diese Überlegung läßt sich aber auch auf die molekulare Deutung der Störstellen übertragen; dann wäre also vorerst auf dem Wege lichtelektrischer Beobachtungen die „Konstante" B nicht zu deuten. Dem Wert lichtelektrischer Untersuchungen tut dieser Verzicht selbstredend keinen Abbruch, vielmehr ist ihre Ausdehnung um so erwünschter.

Die verschiedenen Energiezustände im Kristallgitter lassen sich auch aus der Feinstruktur von Röntgenabsorptionskanten ermitteln, vgl. den Vortrag von Herrn Kronig. Für die Frage der Elektronenleitung haben diese Untersuchungen bisher nur mittelbaren Nutzen gebracht, weil die bei der Röntgenabsorption bisher zu analysierenden Energieunterschiede viele Elektronenvolt betragen gegenüber der Größenordnung von 1 eV bei der Leitung.

Nicht besser scheint es vorerst mit Versuchen zu stehen, auf dem Wege der Elektronenbeugung und der Ermittlung der inneren Potentiale verbotene und erlaubte Energiezustände im Gitter experimentell zu ermitteln.

6. Probleme des Leitungsmechanismus

So ist also die Frage nach den wirklichen Energiezuständen im Gitter noch nicht befriedigend zu beantworten, und nicht anders steht es mit der Frage nach dem Leitungsmechanismus. Die „Beweglichkeit" wird gemeinhin aus dem Produkt $R\sigma$ von Hallkonstante und Leitfähigkeit bestimmt; das ist nur zulässig, wenn eine einzige Leitungsart stark überwiegt. Nun wechselt aber beispielsweise beim Cu_2O nach Waibel die Hallkonstante sauerstoffarmer Proben bei Erwärmung über 400° ihr Vorzeichen von dem der Mangelleitung zu dem der Überschußleitung, und beim ZnO möchte man aus der Kleinheit des Produktes $R\sigma$ im ganzen untersuchten Bereich[8]) auf ein Nebeneinander zweier Leitungsarten schließen. Wir wissen noch sehr wenig darüber, wie sich Überschuß- und Mangelleitung in ihrer Beweglichkeit unterscheiden, ob und inwieweit lichtelektrisch

[6]) W. Schottky u. F. Waibel, Phys. Zeitschr. **34** (1933), 858. Vgl. auch Berichtigung dazu Phys. Zeitschr. **36** (1935), Nov.

[7]) J. H. De Boer u. W. Ch. van Geel, Physica **2** (1935), 286.

[8]) O. Fritsch, a. a. O.

und thermisch verursachte Elektronenleitung sich unterschiedlich verhalten, ob lichtelektrisch gewonnene „freie" Elektronen eine höhere kinetische Energie haben und gegebenenfalls, wie lange sie diese bewahren, schließlich wie groß die Diffusionswege für Überschuß- und Mangelelektronen sind und wovon sie abhängen.

Zur Deutung verschiedener Einzelerfahrungen, wie Kristall- und Sperrschichtphotoeffekt, Belichtungsspannungen im Magnetfeld usw., sind wiederholt zu den eben angeschnittenen Fragen Antworten gegeben worden, die noch nicht widerspruchsfrei miteinander vereinbar sind.

Mit besonderen Hoffnungen wird man die weiteren Forschungen über die der Ionenleitung überlagerte Elektronenleitung in Alkalihalogeniden verfolgen — vgl. den Vortrag des Herrn Pohl —, weil dort in der unmittelbaren optischen Ausmessung und Verfolgung der Störstellen Beobachtungsmöglichkeiten gegeben sind, die bei den typischen Halbleitern fehlen.

Wie bei der Ionenleitung ergibt sich auch bei der Elektronenleitung, daß einem äußerlich ähnlichen Verhalten eine große Mannigfaltigkeit von Vorgängen zugrunde liegt.

Experimentell und rechnerisch ist in beiden Fällen noch sehr viel zu tun, ehe man mit dem Erreichten zufrieden sein könnte und von einer Beherrschung dieser Leitungsvorgänge reden dürfte.

(Eingegangen am 15. Oktober 1935)

Fehlordnungserscheinungen in Ionengittern als Grundlage für Ionen- und Elektronenleitungen

Von Carl Wagner, Darmstadt

(Aus dem Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt)

Gemäß bekannten Vorstellungen denken wir uns einen Silberchloridkristall in streng regelmäßiger Weise aus Silberionen und Chlorionen aufgebaut (Steinsalzgitter). Als einzige Störung der strengen Ordnung sind zunächst nur kleine Schwingungen um die Gleichgewichtslage vorhanden. Silberchlorid hat bei höheren Temperaturen eine ziemlich erhebliche elektrische Leitfähigkeit, die im wesentlichen durch Bewegung von Silberionen bedingt ist[1]). Man hat zeitweilig angenommen, daß eine gleichzeitige Bewegung ganzer Reihen von Silberionen in ruckartigen Zügen stattfindet. Beim näheren Durchdenken dieser Vorstellung ergeben sich jedoch so viele Schwierigkeiten, daß nach besseren Annahmen gesucht werden muß. Wie bereits in dem vorausgehenden Bericht von B. Gudden und W. Schottky ausgeführt, läßt sich der heutige Stand unserer Kenntnisse folgendermaßen zusammenfassen: Die Erscheinungen der Diffusion und der elektrischen Leitung sind durch gewisse Ordnungsstörungen bedingt. Ein Bericht über die Verhältnisse in kristallisierten polaren Verbindungen (Ionengittern) im Bereich korpuskularer klassischer Vorstellungen soll nachfolgend gegeben werden[2]). Der erste Teil wird die Ordnungsstörung der Ionenverteilung betreffen, während im zweiten Teil die Elektronenzustände zu besprechen sind.

Auf die allgemeine Bedeutung von Kristallbaufehlern hat besonders A. Smekal[3]) hingewiesen. Er hat auf der Erfahrungstatsache aufgebaut, daß die elektrische Leitfähigkeit und andere Eigenschaften bei tieferen Temperaturen häufig keine Materialkonstanten sind, sondern weitgehend von der Vorbehandlung abhängen können. Es erscheint experimentell wie theoretisch zweckmäßig, zunächst nur solche Kristalle zu betrachten, die durch Anwendung genügend hoher Temperaturen im inneren thermodynamischen Gleichgewicht sind. Diese Beschränkung soll für alle folgenden Ausführungen gelten.

Für das bereits erwähnte Silberchlorid hat J. Frenkel[4]) im Jahre 1926 folgendes Bild entworfen. Im inneren thermodynamischen Gleichgewicht haben einige Silberionen ihre regulären Plätze verlassen und sind statt dessen an anderen Stellen zwischen den sonstigen Gitterbestandteilen auf sogenannten Zwischengitterplätzen eingebaut (vgl. Abb. 1). Dann ist eine Silberionenleitung

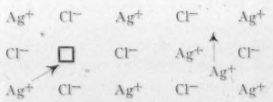


Abb. 1. Modell nach Frenkel

möglich, und zwar einmal durch die Bewegung der Silberionen von einem Zwischengitterplatz auf den nächsten, zum anderen aber auch durch Nachrücken benachbarter Ionen auf die vorhandenen Leerstellen (Symbol: □ in Abb. 1 und 2).

Für Alkalihalogenide hat W. Schottky[5]) neuerdings ein anderes Modell entwickelt (vgl. Abb. 2). Da bei gleich großen positiv und negativ geladenen

[1]) C. Tubandt u. S. Eggert, Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. 110 (1920), 196.

[2]) Vgl. hierzu besonders C. Wagner u. W. Schottky, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **11** (1930), 163; C. Wagner, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **22** (1933), 181.

[3]) A. Smekal, Zeitschr. f. techn. Phys. **8** (1927), 570; Handb. d. Phys. **24**, 2. Aufl., 2. Tl., Kap. 5. Berlin (1934).

[4]) J. Frenkel, Zeitschr. f. Phys. **35** (1926), 652.

[5]) W. Schottky, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **29** (1935), 335; vgl. hierzu W. Jost, Zeitschr. f. techn. Phys. **16** (1935), 363 f.

Ionen ein Einbau auf Zwischengitterplätze im Steinsalzgitter aus räumlichen und energetischen Gründen sehr unwahrscheinlich ist, wird statt dessen angenommen, daß bei höherer Temperatur Alkali- und Halogenionen in gleicher Zahl ihre normalen Plätze unter Ausbildung von Leerstellen verlassen und an die äußere Oberfläche abwandern, wo eine Erweiterung des normalen Alkalichloridgitters stattfinden kann. Ein Platzwechsel ist dann wieder durch Nachrücken benachbarter Ionen auf Leerstellen möglich. In Übereinstimmung mit der Erfahrung liefert dieses Modell größenordnungsmäßig gleiche Anteile für die Leitung durch positive und negative Ionen. Infolge verschiedener Beweglichkeiten der Einzelionen sind jedoch auch gewisse individuelle Unterschiede anzunehmen. Sowohl das Bild von Frenkel als auch das Bild von Schottky ist bisher experimentell noch nicht bewiesen worden.

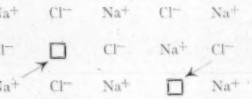


Abb. 2. Modell nach Schottky

Auf die besonderen Verhältnisse in α-AgJ und analogen Verbindungen ist bereits in dem Bericht von B. Gudden und W. Schottky hingewiesen worden.

Außer den inneren Fehlordnungsgleichgewichten im Sinne von Frenkel und Schottky sind weitere Ordnungsstörungen zu erwarten, wenn kristallisierte chemische Verbindungen Abweichungen von der normalen ganzzahligen stöchiometrischen Zusammensetzung haben. Zum Beispiel existiert die Verbindung der Grundformel FeO bis zu einem Verhältnis Eisen : Sauerstoff = 1 : 1,09. Der im Überschuß vorhandene Sauerstoff ist nach älterer Beschreibung in fester Lösung vorhanden.

Die hieraus folgenden Fehlordnungszustände lassen sich nach C. Wagner und W. Schottky[6]) in drei Grundtypen zusammenfassen, wobei zunächst nur die Atom- bzw. Ionenschwerpunkte betrachtet werden, während gleichzeitige Ordnungsstörungen der Elektronenverteilung später besprochen werden.

1. Zwischengitterplatztypus. Atome bzw. Ionen des überschüssig vorhandenen Bestandteils sind zwischen die regulären Gitterbausteine eingelagert.

2. Leerstellentypus. Einzelne Gitterplätze des unterschüssig vorhandenen Bestandteils sind leer, während die Gitterplätze des überschüssig vorhandenen Bestandteils sämtlich besetzt sind.

3. Substitutionstypus. Einzelne Atome des einen Bestandteils sind durch Atome des anderen Bestandteils ersetzt.

Für polare Verbindungen scheint der Zwischengitterplatztypus bisher noch nicht eindeutig nachgewiesen zu sein. Wahrscheinlich liegt ein solcher Fall bei den Abbauprodukten des Bleidioxyds PbO_2 vor. M. Le Blanc und E. Eberius[7]) haben den Sauerstoff bei etwa 200° abgepumpt, bis ein Atomverhältnis Pb : O = 1 : 1,69 erreicht war. Das Kristallgitter war qualitativ unverändert geblieben, jedoch scheint eine Gitteraufweitung gegenüber den Präparaten mit dem normalen Verhältnis Pb : O = 1 : 2 vorhanden zu sein[8]). Durch den Sauerstoffentzug entsteht also ein Präparat mit überschüssigen Bleiatomen, und diese scheinen auf Zwischengitterplätzen eingelagert zu sein, da nur so die Gitteraufweitung zu verstehen ist.

Aus rein anschaulichen Überlegungen folgt allgemein, daß der Zwischengitterplatztypus nur dann zu erwarten ist, wenn es sich um die Einlagerung relativ kleiner Atome bzw. Ionen handelt. Bei Oxyden mit Sauerstoffüberschuß ist daher statt dessen der Leerstellentypus verwirklicht. Bei FeO wurde der Beweis von E. R. Jette und F. Foote[9]) geführt. Einmal wird pyknometrisch die Dichte, andererseits röntgenographisch das Volumen der Elementarzelle bestimmt. Durch Multiplikation von Dichte und Volumen wird die mittlere Masse der Elementarzelle erhalten. Diese muß in charakteristischer Weise verkleinert sein, falls Leerstellen vorhanden sind. Das Experiment ergab quantitative Übereinstimmung mit einer einfachen modellmäßigen Abzählung. Analoge Verhältnisse liegen nach G. Hägg und Mitarbeitern[10]) bei FeS und FeSe vor.

Der Substitutionstypus ist bei den hier betrachteten polaren Verbindungen wenig wahrscheinlich, da die elektrische Ladung der Ionen eine Einordnung im Teilgitter des entgegengesetzt geladenen Bestandteils energetisch sehr ungünstig macht. Hingegen sei erwähnt, daß bei intermetallischen Verbindungen dieser Typus außerordentlich häufig ist.

Die Fehlordnungszustände bei Überschuß des einen Bestandteils sind zunächst Beispiele dafür, daß die von Frenkel und von Schottky angenommenen Zustände in gewissen Teilen in der Natur verwirklicht sind. Deren Bedeutung speziell für Platzwechselvorgänge der Ionen kann am Beispiel des Kupferjodürs CuJ gezeigt werden. Hier kann ein Überschuß an Jod aufgenommen werden.

[6]) C. Wagner u. W. Schottky, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **11** (1930), 163; vgl. auch G. Hägg, Zeitschr. f. Kristallogr. (A) **91** (1935), 114.

[7]) M. Le Blanc u. E. Eberius, Zeitschr. f. phys. Chem. **160** (1932), 69.

[8]) M. Le Blanc u. E. Eberius, a. a. O., Abb. 13.

[9]) E. R. Jette u. F. Foote, Journ. chem. phys. **1** (1933), 29.

[10]) G. Hägg u. J. Sucksdorff, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **22** (1933), 444; G. Hägg u. A. L. Kingström, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **22** (1933), 453.

Wegen der Größe der Jodionen ist ein Einbau auf Zwischengitterplätze unwahrscheinlich. Statt dessen sind Leerstellen im Kupferionenteilgitter anzunehmen. Auf die leeren Stellen können aber Kupferionen aus der Nachbarschaft nachrücken. Entsprechend ist eine Erhöhung der Kupferionenteilleitfähigkeit zu erwarten, die von K. Nagel und C. Wagner[11]) auch tatsächlich experimentell beobachtet werden konnte. In diesem wie in anderen Fällen ist allerdings der experimentelle Nachweis schwierig, da meist neben der Ionenleitfähigkeit eine vielfach größere Elektronenleitfähigkeit vorhanden ist, so daß erst durch genaue Überführungsmessungen eine Beweglichkeitszunahme der Ionen gefunden werden kann.

Nach den Ordnungsstörungen für die Lagen der Atomkerne sollen Ordnungsstörungen in bezug auf die Elektronenverteilung besprochen werden. Bei der Elektronenleitung tritt der Einfluß etwaiger Abweichungen von der ganzzahligen stöchiometrischen Zusammensetzung ganz besonders stark in Erscheinung.

K. Bädecker[12]) hat bereits im Jahre 1907 gezeigt, daß die Elektronenleitfähigkeit des Kupferjodürs in gesetzmäßiger Weise mit dem Jodüberschuß zunimmt. In den letzten 5 Jahren sind weitere Erscheinungen dieser Art von F. Skaupy, B. Gudden, O. v. Auwers, W. Schottky und F. Waibel, C. Tubandt und H. Reinhold, M. Le Blanc und H. Sachse, W. P. Jusé und B. W. Kurtschatow, W. Meyer, R. W. Pohl, R. Hilsch, E. Mollwo, O. Stasiw u. a. eingehend beschrieben worden. Ich greife hier die Ergebnisse heraus, die von mir und meinen Mitarbeitern[13]) bei einer Untersuchung verschiedener Oxyde gefunden wurden. Da die Änderungen der chemischen Zusammensetzungen vielfach nur in außerordentlich kleinen Grenzen liegen, unter 1 oder 0,1 v.H., haben wir den Kunstgriff benutzt, statt dessen primär die Sauerstoffdrucke über den Oxyden zu variieren. Bei höheren Temperaturen (600—1000°) setzt sich der Sauerstoffgehalt des festen Oxyds mit der Gasphase ins Gleichgewicht. Es lassen sich drei Gruppen von Oxyden unterscheiden.

1. Die elektrische Leitfähigkeit $\varkappa$ fällt mit wachsendem Sauerstoffdruck p_{O_2} bei ZnO, CdO. Für ZnO wurde z. B. gefunden:

$$\varkappa = \text{const} \cdot p_{O_2}^{-1/4}.$$

[11]) K. Nagel u. C. Wagner, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **25** (1934), 71.

[12]) K. Bädecker, Ann. d. Phys. (4) **22** (1907), 749; **29** (1909), 566; Phys. Zeitschr. **9** (1908), 431; **13** (1912), 1080.

[13]) H. Dünwald u. C. Wagner, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **17** (1932), 467; **22** (1933), 212; H. H. v. Baumbach u. C. Wagner, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **22** (1933), 199; **24** (1934), 59; H. H. v. Baumbach, H. Dünwald u. C. Wagner, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **22** (1933), 226; C. Wagner u. E. Koch, Zeitschr. f. phys. Chem. (erscheint später).

2. Die elektrische Leitfähigkeit $\varkappa$ steigt mit wachsendem Sauerstoffdruck p_{O_2} bei Cu_2O, NiO, FeO, CoO. Für Cu_2O wurde z. B. gefunden:

$$\varkappa = \text{const} \cdot p_{O_2}^{1/7}.$$

3. Die elektrische Leitfähigkeit ist im wesentlichen unabhängig vom Sauerstoffdruck bei CuO, Co_3O_4, Fe_3O_4, Fe_2O_3.

Speziell für die erste Gruppe — Zinkoxyd als Beispiel — ergibt sich folgende Deutung. Zinkoxyd ist bei 600° bereits partiell dissoziiert, ein Teil des Sauerstoffs ist an die Gasatmosphäre abgegeben, so daß ein gewisser Überschußgehalt an Metall in fester Lösung in Oxydphase auftritt. Metallatome treten nicht nur als solche auf, sondern mindestens teilweise als positiv geladene Ionen und quasi freie Elektronen. Letztere übernehmen den Stromtransport. Je höher also der Sauerstoffdruck ist, desto kleiner ist der Zinküberschußgehalt in Oxyd und desto kleiner ist damit auch die Elektronenkonzentration und Leitfähigkeit.

Bei der zweiten Gruppe (Cu_2O usw.) wird eine Erhöhung der Leitfähigkeit mit dem Sauerstoffdruck beobachtet. Sauerstoff ist aber ein elektronegatives Element und verbraucht freie Elektronen unter Bildung von Sauerstoffionen. Eine Leitfähigkeitssteigerung bei Sauerstoffaufnahme kann daher nicht auf quasi freie Elektronen zurückgeführt werden.

Statt dessen ergibt sich folgendes Bild. Überschüssig hinzukommende Sauerstoffatome entnehmen den normal besetzten Elektronenschalen der regulären Gitterbausteine einzelne Elektronen und bilden dadurch Sauerstoffionen. An Stelle der weggenommenen Elektronen haben wir sogenannte Elektronendefektstellen, die häufig auch als Löcher bezeichnet werden. Diese können durch einen Nachrückungsmechanismus in ganz analoger Weise wie Ionenleerstellen einen Elektronentransport vermitteln. Im vorliegenden Fall erscheint es sehr naheliegend, die Elektronendefektstellen speziell mit höherwertigen Metallionen zu identifizieren, die gegenüber ihrer Umgebung ein Elektron zu wenig haben. Im Falle des Cu_2O läßt sich der Leitungsmechanismus daher symbolisch schreiben:

$$Cu^+ + Cu^{++} = Cu^{++} + Cu^+$$
$$\underbrace{\qquad\qquad}_{e^-}$$

Das korpuskulare Bild gibt allerdings den Tatbestand nicht vollständig wieder. Aus experimentellen Daten ist zu entnehmen, daß die mittlere freie Weglänge ebenso wie in Metallen wesentlich größer als der Abstand nächstbenachbarter Kupferionen ist. Dieser Sachverhalt wird erst durch die wellenmechanische Beschreibung sinngemäß erfaßt.

W. Schottky nimmt an, daß bei tiefer Temperatur die Elektronendefekte nicht an beliebigen Cu^+-Ionen des Gitters auftreten, sondern an solchen,

die neben den gleich zu erwähnenden Kupferionen-Leerstellen liegen. Dadurch würde die in dem Vortrag von Gudden und Schottky erwähnte $Cu^{++}O^{=}$-Gruppe im Cu_2O-Gitter entstehen. Bei hoher Temperatur sollen dann diese bevorzugten Cu^{++}-Ionen als Akzeptoren für Elektronen aus dem normalen Elektronenband der Cu^{+}-Ionen des Gitters wirken und hier erst die wellenmechanischen Elektronendefekte mit hoher freier Weglänge schaffen[14]). Ich selbst möchte die Frage noch offen lassen, ob die Elektronendefekte bei tiefen Temperaturen lokalisiert an bevorzugten Störstellen im Gitter auftreten oder ob sie ohne Vorzugslage schon bei tiefen Temperaturen über die Cu^{+}-Ionen des normalen Gitters willkürlich verteilt sind.

In einer Richtung ist jedoch eine Klärung des korpuskularen Bildes noch möglich. Es ist mit hoher Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß die bei

Cu^{++} Cu^{+} □ Cu^{+} Cu^{+} Cu^{+}

$O^{=}$ $O^{=}$ $O^{=}$ $O^{=}$ $O^{=}$

Cu^{+} Cu^{++} Cu^{+} Cu^{+} □ Cu^{+}

Abb. 3. Fehlordnung in Cu_2O mit Sauerstoffüberschuß (Leerstellen im Cu-Teilgitter sind durch das Symbol □ bezeichnet)

Sauerstoffüberschuß neu hinzukommenden Sauerstoffionen wegen ihrer Größe nicht auf Zwischengitterplätze eingebaut werden können. Statt dessen wandern Kupferionen unter Hinterlassung von Leerstellen nach außen und bilden dort mit den überschüssig hinzugekommenen Sauerstoffionen ein nach außen erweitertes Kupferoxydulgitter. Dieses Bild (Abb. 3) erlaubt unter gewissen Voraussetzungen die Anwendung des chemischen Massenwirkungsgesetzes. Hierbei ergibt sich eine Proportionalität der Elektronendefektstellen-Konzentration und damit auch der Leitfähigkeit mit der 8. Wurzel aus dem Sauerstoffdruck, während experimentell eine Proportionalität mit der 7. Wurzel gefunden wird. Die nahe Übereinstimmung bestätigt somit bis zu einem gewissen Grade das entworfene Bild.

Die korpuskulare Deutung der Elektronendefektstellen durch höherwertige Metallionen ermöglicht die Formulierung einer einfachen Regel. Elektronendefekt-Leitung ist im wesentlichen dann zu erwarten, wenn in einer gegebenen Verbindung die normalen Ionen in einer niederen oder mittleren chemischen Wertigkeitsstufe vorliegen und relativ leicht in eine höhere Wertigkeitsstufe übergehen können, während Elektronenüberschuß-Leitung im wesentlichen dann zu erwarten ist, wenn Verbindungen der höchsten Wertigkeitsstufe des beteiligten Metalls vorliegen.

Bei der 3. Gruppe von Oxyden — Kupferoxyd CuO als Beispiel — ist die Leitfähigkeit unabhängig vom Sauerstoffdruck. In der korpuskularen Deutung ist für CuO anzunehmen, daß unabhängig von kleinen Abweichungen von der ganzzahligen stöchiometrischen Zusammensetzung bei höherer Temperatur einzelne Elektronen von ihren Cu^{++}-Ionen abgelöst und an anderen Cu^{++}-Ionen angelagert sind; dadurch entstehen (mit der Temperatur zunehmend) in gleicher Anzahl Cu^{+}- und Cu^{+++}-Ionen, die nunmehr ohne weiteren Energieaufwand Elektronen bzw. Elektronendefekte mit den ihnen benachbarten Cu^{++}-Ionen auszutauschen vermögen. Dieses Bild entspricht vollkommen dem Modell von Frenkel für die Ionenleitung.

Die Unabhängigkeit der Leitfähigkeit vom Sauerstoffdruck gilt ausdrücklich nur für hohe Temperaturen. Bei Zimmertemperatur hängt die Leitfähigkeit von CuO und Co_3O_4 wesentlich von der Vorbehandlung ab. Ein maßgebender Faktor scheint auch hier ein gewisser Sauerstoffüberschuß zu sein. Die bisher vorliegenden Messungen lassen erkennen, daß Temperatur und Sauerstoffdruck der letzten Gleichgewichtseinstellung von ausschlaggebender Bedeutung sind[15]).

Zur Deutung der eigentümlichen Verhältnisse für die Co_3O_4-Phase sei zunächst das allgemeine Bauprinzip des Co_3O_4-Gitters erwähnt. Dieses ist ein sogenanntes Spinellgitter, das bei einer großen Reihe von Doppeloxyden vorkommt. Bei ganzzahliger stöchiometrischer Zusammensetzung sind in der Elementarzelle 32 Sauerstoffionen, 16 dreiwertige Metallionen und 8 zweiwertige Metallionen enthalten. Bei der röntgenographischen Untersuchung von $NiAl_2O_4$, $CoAl_2O_4$ usw. haben T. W. Barth und E. Posnjak[16]) gefunden, daß die zweiwertigen und die dreiwertigen Metallionen strukturell verschiedenartige Plätze besetzen. Die zweiwertigen Metallionen haben jeweils 4 Sauerstoffionen als nächste Nachbarn (Vierer-Koordination), die dreiwertigen Metallionen hingegen 6 Sauerstoffionen als nächste Nachbarn (Sechser-Koordination). Andererseits wurde bei $MgFe_2O_4$, $MgGa_2O_4$ u. a. eine teilweise regellose Verteilung der zwei- und dreiwertigen Metallionen auf die verschiedenartigen Plätze gefunden[17]); F. Machatschki[18]) hat bereits darauf hingewiesen, daß ein beim Abkühlen von höherer Temperatur eingefrorener Unordnungszustand vorliegen kann.

[14]) W. Schottky u. F. Waibel, Phys. Zeitschr. **34** (1933), 858. Nach Richtigstellung des Halleffektvorzeichens wäre im Sinne von Schottky der dort für die Hochtemperaturleitung erläuterte Akzeptorenmechanismus nunmehr auf die Störstellenhalbleitung allgemein auszudehnen, während die Notwendigkeit zur Annahme besonderer Donatorenstellen bei dem Cu_2O entfällt.

[15]) J. Gundermann, E. Koch u. C. Wagner, wird später veröffentlicht.

[16]) T. W. Barth u. E. Posnjak, Zeitschr. Krist. **82** (1932), 325.

[17]) T. W. Barth u. E. Posnjak, a. a. O.; F. Machatschki, Zeitschr. Krist. **82** (1932), 348.

[18]) F. Machatschki, a. a. O.

Auf Grund dieser Tatsachen ergeben sich für die Co_3O_4-Phase folgende Möglichkeiten.

1. Bei hoher Temperatur (1000°) haben wir unabhängig von kleinen Abweichungen von der streng stöchiometrischen Zusammensetzung eine mindestens teilweise regellose Verteilung der zwei- und dreiwertigen Kobaltionen und dementsprechend folgende Austauschmöglichkeiten, die eine gute elektrische Leitfähigkeit bedingen.

a) Elektronenaustausch zwischen zwei- und dreiwertigen Kobaltionen in Vierer-Koordination.

b) Elektronenaustausch zwischen zwei und dreiwertigen Kobaltionen in Sechser-Koordination.

Für einen fortlaufenden Leitungsmechanismus ist wesentlich, daß bei den angegebenen Übergängen Anfangs- und Endzustand gleiche Energie haben und somit die Möglichkeit beliebiger Wiederholung besteht.

2. Bei Zimmertemperatur und ganzzahliger stöchiometrischer Zusammensetzung Co_3O_4 haben wir hingegen nahezu quantitativ einen Einbau von zweiwertigen Kobaltionen in Vierer-Koordination und von dreiwertigen Kobaltionen in Sechser-Koordination. Der Elektronenübergang eines Elektrons von einem zweiwertigen Kobaltion in Vierer-Koordination zu einem dreiwertigen Kobaltion in Sechser-Koordination ist nicht ohne weiteres möglich, weil dieser Übergang zu einem Zustand höherer Energie führen würde, also die Aufwendung einer gewissen Aktivierungsenergie bedingt.

Infolgedessen hat die Co_3O_4-Phase ohne Sauerstoffüberschuß ein nur geringes Leitvermögen.

3. Bei Zimmertemperatur und Sauerstoffüberschuß sind weniger als drei Metallionen auf 4 Sauerstoffionen vorhanden. Der Ausbau von einem Kobaltatom kann derart vollzogen gedacht werden, daß zunächst ein zweiwertiges Kobaltion Co^{++} aus Vierer-Koordination entfernt wird und anschließend zwei Elektronen. Letztere werden an Stellen geringster Ablösungsarbeit entnommen, indem zwei zunächst zweiwertige Kobaltionen in Vierer-Koordination unter Abgabe je eines Elektrons in dreiwertige Kobaltionen in Vierer-Koordination umgewandelt werden. Da alle Plätze in Sechser-Koordination bereits von dreiwertigen Kobaltionen besetzt sind, müssen die neu entstandenen dreiwertigen Kobaltionen in Vierer-Koordination bleiben. Unter diesen Umständen ist aber wie unter 2a) ein einfacher Elektronenaustausch zwischen zwei- und dreiwertigen Kobaltionen in Vierer-Koordination möglich. Entsprechend wird bei Zimmertemperatur eine Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit der Co_3O_4-Phase bei Sauerstoffüberschuß (gleich Kobaltdefizit) beobachtet.

Die vorstehenden Deutungen sind zunächst in der Sprache des korpuskularen Bildes gegeben. Sie sind jedoch teilweise den entsprechenden wellenmechanischen Begriffen[19]) äquivalent. Ein quasi freies Elektron entspricht einem Elektron in einem höheren und nur teilweise besetzten Energieband. Eine Elektronendefektstelle entspricht einer Lücke in einem annähernd vollbesetzten Energieband.

Wie schon bei der Frage der freien Weglänge erwähnt, kann jedoch das korpuskulare Bild nicht alles leisten, sondern bedarf der Ergänzung durch die Wellenmechanik. Insbesondere dürfte dies auch für die verwickelten Leitfähigkeitsverhältnisse bei tiefen Temperaturen gelten[20]).

[19]) Vgl. hierzu B. Gudden u. W. Schottky, a. a. O. F. Hund, Zeitschr. f. techn. Phys. **16** (1935), 331 f.

[20]) Vgl. hierzu B. Gudden u. W. Schottky, a. a. O.

(Eingegangen am 16. Oktober 1935)

Theorie der Elektronenbewegung in nicht-metallischen Kristallgittern

(Bericht)

Von F. Hund, Leipzig

Inhalt: 1. Allgemeines. 2. Beschreibung der Zustände der Elektronen in festen Körpern. 3. Elektronenleitung in nicht-metallischen idealen Gittern. 4. Elektronenleitung in gestörten nicht-metallischen Gittern.

Bei so verwickelten Erscheinungen, wie die nichtmetallische Elektronenleitung eine ist, kann die theoretische Untersuchung nicht ein deduktiv gewonnenes Bild der beobachteten Tatsachen zeichnen. Meine Aufgabe kann darum auch nur die sein, über den Stand der allgemeinen Anschauung von der Elektronenleitung zu berichten und damit an einige Gesichtspunkte zur Deutung der uns hier beschäftigenden Erscheinungen zu erinnern.

1. Allgemeines

Die experimentelle und theoretische Untersuchung des Geschehens in der atomaren Größenordnung hat zu der Erkenntnis geführt, daß es nicht anschaulich beschreibbar ist. Nur durch die Erweiterung des theoretisch Faßbaren über das Anschauliche hinaus war es möglich, die Äußerungen des Atoms, die Gesetze der Chemie, die elektrische Leitfähigkeit und die magnetischen Eigenschaften in das Weltbild der Physik einzugliedern. Dabei sind es zwei nebeneinanderstehende Merkmale, die die Abweichung von der anschaulichen Beschreibung der klassischen Physik kennzeichnen. Man benutzt erstens die auf die Ungenauigkeitsbeziehung gegründete Quantenmechanik (indem man etwa mit der Schrödingergleichung rechnet); zweitens wählt man aus den danach möglichen Zuständen und Vorgängen die aus, die das Pauliprinzip erfüllen. So gibt bei der Beschreibung der Atome die Quantenmechanik (oder die Grundpostulate

mit dem Korrespondenzprinzip) die Energiestufen und scharfen Spektrallinien; das Pauliprinzip gibt das periodische System der Elemente. Bei der Deutung der Regeln der Chemie gibt die Quantenmechanik Kräfte zwischen den Atomen von genügender Stärke; das Pauliprinzip ist wesentlich für die besonderen Valenzregeln. In dem Gebiet, das uns hier heute angeht, der Elektrizitätsleitung in Kristallen, erklärt die Quantenmechanik den Durchgang von Elektronen auch durch hohe Schwellen des durch den Kristall dargestellten Kraftfeldes als „Tunneleffekt"; das Pauliprinzip hat in vielen Fällen die „Entartung" der Elektronen zur Folge.

Die grundsätzliche Unanschaulichkeit des atomaren Geschehens hindert nicht, daß man viele Teilfragen anschaulich und klassisch behandeln kann. So braucht man zu einem Verständnis der heteropolaren Verbindungen die unanschauliche Quantenmechanik (oder ihre Vorstufen), um Bildung und Eigenschaften von Ionen zu verstehen; zu einem gröberen Verständnis ihres Zusammentretens zu Gittern oder Molekeln sind klassische Überlegungen ausreichend. Auch bei der Betrachtung der Elektrizitätsleitung kann man, wenn man einmal das Vorhandensein von Leitungselektronen (etwa bei einem Metall), das unanschauliche Gründe hat, hinnimmt, manche Begleiterscheinungen der Leitung wie in der klassischen Elektronentheorie beschreiben. Natürlich kann man nur aus der Kenntnis der Quantentheorie entnehmen, wann und wie weit man klassisch denken darf.

Wohl gerade bei den uns heute interessierenden Erscheinungen ist diese Einschränkung der klassischen Vorstellungen eine wesentliche Aufgabe der Theorie. Die Aufhellung der Vorgänge selbst ist durch die experimentelle Forschung angebahnt und wird auch in erster Linie weiter durch sie geschafft werden.

2. Beschreibung der Zustände der Elektronen in festen Körpern

Für viele Fragen beim Atom, bei der Molekel, beim festen Körper erweist sich eine Annäherung als nützlich, die einzelne Elektronen in einem statischen Kraftfeld betrachtet; das Kraftfeld ersetzt die Wirkung der Kerne und der übrigen Elektronen. Die Wechselwirkung zwischen den Elektronen wird also zunächst nur so weit berücksichtigt, als sie sich in das statische Kraftfeld stecken läßt. Der übrige Teil dieser Wechselwirkung kann bei Atomen und Molekeln in einer weiteren Näherung eingeführt werden; beim festen Körper ist eine befriedigende Berücksichtigung noch nicht gelungen. Sie kann nicht immer vernachlässigt werden: so weiß man aus der Erfahrung und kann durch Heranziehung anderer Näherungsverfahren verstehen, daß die paramagnetischen Eigenschaften der Metalle durch diese Wechselwirkung ganz verändert werden können zu ferromagnetischem Verhalten; die noch nicht gelungene Erklärung der Supraleitung ist wohl nur von einer Berücksichtigung dieser Wechselwirkung zu erwarten.

Die Untersuchung der Elektronen in dem einem Kristallgitter angepaßten Kraftfeld hat in den Händen von Pauli, Sommerfeld, Bloch, Brillouin, Bethe, Peierls, Nordheim u. a. zu wichtigen Ergebnissen geführt. Während klassisch die Bewegung eines Elektrons durch die Wände der Mulden der potentiellen Energie begrenzt wäre, kann hier infolge der Ungenauigkeitsbeziehung die Bewegung der Elektronen darüber hinausgreifen. Dieser Tunneleffekt ist wesentlich zum Verständnis des Zusammenhaltens der Atome einer homöopolaren Molekel und zum Verständnis der Kohäsion eines Kristalls. Er führt zur Möglichkeit von Zuständen der Elektronen, die zum ganzen Gitter, nicht nur zur Nachbarschaft eines Atoms gehören und in denen Ladung durch das Gitter wandert.

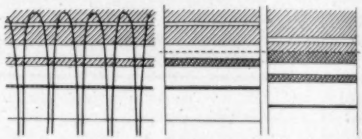


Abb. 1
a) Potentielle Energie und „Energiebänder"
b) Besetzung bei einem Isolator
c) Besetzung bei einem Metall

Für die Energie der Elektronen erhält man dann nicht scharfe Terme, sondern „Bänder", die durch Zwischenräume getrennt sind. Man kann diese Bänder zusammen mit dem Verlauf der potentiellen Energie in ein Diagramm (Abb. 1a) eintragen. Das Pauliprinzip gibt an, daß die Energiebänder nur durch eine begrenzte Anzahl von Elektronen besetzt werden können. Es gibt zwei Hauptfälle: Wenn gerade so viel Elektronen vorhanden sind, um von unten her eine Anzahl Bänder voll zu besetzen, und die Grenze der Besetzung gerade an einer hinreichend breiten Lücke liegt, über der dann die Bänder frei bleiben, so haben wir einen Isolator (Abb. 1b). In dem Gesamtsystem gibt es bei der angegebenen Besetzung der Energiebänder keine Zustände mit wandernder Ladung, indem die Zustände der einzelnen Elektronen, die einen Strom bedeuten, gerade durch andere Zustände mit entgegengesetztem Strom ausgeglichen werden. Wenn bei Besetzung der Energiebänder von unten her durch die vorhandenen Elektronen die Grenze der Besetzung in das Innere eines nicht zu schmalen Bandes zu liegen kommt, so haben wir ein normales

Metall (Abb. 1c). Wird ein elektrisches Feld angelegt, so werden die Zustände der einzelnen Elektronen mit verschiedener Richtung des Ladungstransportes verschieden stark besetzt. Es fließt ein Strom. Bei einem streng periodischen Gitter beim absoluten Nullpunkt der Temperatur ergibt sich der Widerstand Null. Ein Widerstand tritt erst auf durch Abweichungen von der strengen Periodizität, etwa durch Bautehler oder Verunreinigungen im Gitter oder durch die Wärmebewegung der Gitterbausteine.

Die elektrische Leitfähigkeit läßt sich in manchen Fällen in der Form schreiben

$$\sigma \sim n e \cdot \frac{e\,\bar{l}}{m\,\bar{v}} \qquad (1)$$

als Produkt von Ladungsdichte der „Leitungselektronen" (n ist ihre Anzahl im Kubikzentimeter) und einer „Beweglichkeit" mit der Dimension Geschwindigkeit pro Feldstärke), in die die Masse m, eine freie Weglänge $\bar{l}$ und eine Geschwindigkeit $\bar{v}$ der Elektronen eingeht). Der Ausdruck (1) gilt in der klassischen Drudeschen Theorie und in der Quantentheorie für „freie" (durch kein Gitterpotential beeinflußte) „nicht-entartete" Elektronen, deren Bewegung durch eine freie Weglänge begrenzt ist. Er gilt ferner für die „freien entarteten" Elektronen in dem Sommerfeldschen Modell eines Metalles (Elektronen in genügender Anzahl in einem konstanten Potential; $\bar{l}$ und $\bar{v}$ sind dabei Weglänge und Geschwindigkeit für die Elektronen an der oberen Grenze der besetzten Energiestufen). Der Ausdruck (1) gilt in einfachen Grenzfällen und bei nicht zu tiefen Temperaturen auch für die „gebundenen entarteten" Elektronen des Blochschen Modells (Elektronen in tiefen, periodisch folgenden Potentialmulden), nämlich wenn die Abhängigkeit der Energie von dem Wellenzahlvektor (der die Quantenzahlen ersetzt) durch

$$E = \frac{\hbar^2}{2\,m^*}\,\mathfrak{k}^2$$

gegeben ist. In (1) geht dann auch m^* an Stelle der Masse ein ($\bar{l}$ und $\bar{v}$ entsprechen wieder der Grenzenergie). Die Weglänge und damit die Leitfähigkeit sind dann der absoluten Temperatur umgekehrt proportional. Schließlich gilt Ausdruck (1) auch in einfachen Grenzfällen für „gebundene" (d. h. durch das periodische Gitterpotential beeinflußte) „nicht-entartete" Elektronen, die, wie wir gleich sehen werden, bei nicht-metallischer Leitung auftreten können. Die Weglänge ist wieder der absoluten Temperatur umgekehrt proportional, aber $\bar{v}$ hängt auch von der Temperatur ab. Auch für die Konstante des Halleffektes gilt in einfachen Grenzfällen (der Gültigkeitsbereich ist aber stärker eingeschränkt) die klassische Beziehung

$$R \sim \frac{1}{n\,e}, \qquad (2)$$

so daß in diesen Fällen durch Messung von σ und R Ladungsdichte und Beweglichkeit der Elektronen einzeln bestimmt werden können. Wenn an der vollen Besetzung eines Energiebandes einige Elektronen fehlen, so gilt auch für diese Besetzungslücken in einfachen Grenzfällen eine Formel (1); eine Formel (2) gilt mit umgekehrtem Vorzeichen.

Die Ungenauigkeitsbeziehung verbietet, gleichzeitig von genauen Örtern und Energien der Elektronen zu sprechen. So war die alte Bohrsche Theorie der Atome eine scharfe energetische Beschreibung (bei der auch scharfe Frequenzen, scharfe Werte von Drehimpulsen vorkamen), die über die räumliche Verteilung nur korrespondenzmäßige Aussagen machte (die die Quantenmechanik durch genaue, aber statistische Angaben ersetzte). Hier beim Kristallgitter haben wir scharfe Energien gezeichnet (und können von scharfen Werten des Wellenvektors $\mathfrak{k}$ sprechen); wir können dann über den Ort nur statistische Angaben machen. Wenn diese nicht sehr genau sein müssen, wenn z. B. eine Ortsungenauigkeit von einigen Atomabständen zugelassen wird, so ist der nur statistische Charakter der Ortsangabe unmerklich. So können z. B. in das Diagramm der Energiebänder auch Ränder des Kristalls eingezeichnet werden oder die potentielle Energie eines nicht zu starken elektrischen Feldes (Abb. 2) oder auch gröbere Gitterstörungen.

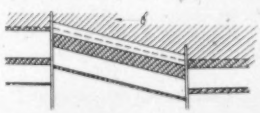


Abb. 2. Isolator zwischen zwei Metallen verschiedenen Potentials

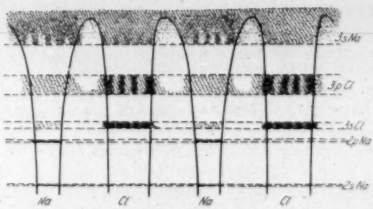


Abb. 3. Örtliche Verteilung der Zustände der Elektronen in einem Kristall

Die feinere statistische Ortsabhängigkeit der Zustände der Elektronen, die in der Eigenfunktion ausgedrückt wird, ist in Abb. 3 an einem Beispiel angedeutet, wo das Gitter aus zwei stark verschiedenen Atomarten aufgebaut ist (etwa für NaCl).

3. Elektronenleitung in nicht-metallischen idealen Gittern

Ein eigentliches Metall liegt vor, wenn die vorhandenen Elektronen gerade ausreichen, die Energiezustände von unten her bis ins Innere eines breiteren Bandes zu besetzen, und wenn die Energie in diesem teilweise besetzten Band eine einigermaßen glatte Funktion des Wellenvektors ist. Außer diesem Fall sind nun zahlreiche andere Fälle denkbar.

Es kann sein, daß in einem teilweise besetzten Band die Energie in verwickelter Weise von $\mathfrak{k}$ abhängt; z. B. kann der Fall vorliegen, daß dieses Band durch geringfügige Überlappung zweier Bänder entsteht und bei Besetzung der Zustände in der Reihenfolge der Energie ein schmales Stück des einen (oberen) dieser Bänder besetzt wird und ein schmales Stück des anderen (unteren) Bandes

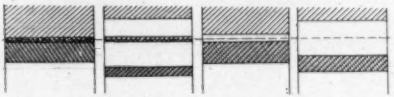


Abb. 4

a) Überlappung zweier Bänder, b) Schmales Band, c) Schmale Lücke, d) Isolator

frei bleibt (Abb. 4a). Man hat dann bei den Elektronen des oberen Bandes und bei den Besetzungslücken des unteren Bandes geringere Entartung als bei einem normalen Metall, auch geringe Zahl der „Leitungselektronen". Dies scheint z. B. beim Wismut der Fall zu sein.

Ein anderer denkbarer Fall (Abb. 4b) ist ein sehr schmales, teilweise besetztes Band; in einfachen Fällen kann man dann von Elektronen normaler Anzahl, aber geringer Beweglichkeit sprechen. Man kann sich einen stetigen Übergang zwischen der dichten Packung der Atome in einem Metall zu einer sehr losen Packung der Atome denken. Dabei werden die Energiebänder immer schmaler, die Beweglichkeit nimmt ab, und bei weitgetrennten Atomen hört die Leitfähigkeit auf. Die empirisch gefundene Isolatornatur einiger Kristalle mit ungerader Elektronenzahl in der Gitterbasis können wir vielleicht zur Not so verstehen. Die Monoxyde von Co und Ni kristallisieren im Steinsalztyp und scheinen im reinen Zustand Isolatoren zu sein. Beim CoO haben wir aber eine ungerade Anzahl von Elektronen in der Gitterbasis; da die Energiebänder im Kristall immer für eine gerade Anzahl von Elektronen Platz haben, muß dort ein nur teilweise besetztes Band vorliegen; es kann aber sehr schmal sein. Nehmen wir beim O-Ion eine gerade, beim Co-Ion eine ungerade Elektronenzahl an, so senkt zunächst der größere Abstand der Co-Ionen im Vergleich zu einem Metallgitter die Leitfähigkeit, aber höchstens um wenige Zehnerpotenzen. Die durch die negativen O-Ionen gegebenen großen Potentialschwellen dazwischen müßten dann den großen empirischen Unterschied von vielen Zehnerpotenzen zwischen CoO und einem Metall erklären.

Ein dritter denkbarer Fall (Abb. 4c) ist der, daß die Elektronen ausreichen, die Energiebänder unter einer schmalen Lücke voll zu besetzen, es ist das Wilsonsche Modell eines „Eigenhalbleiters"[1]). Bei tiefen Temperaturen ist die wirkliche Besetzung diese eben genannte; der Stoff ist ein Isolator. Bei höherer Temperatur werden einige Zustände oberhalb der schmalen Lücke (ΔE) besetzt, ebensoviel Zustände darunter bleiben frei. Unter einfachen Annahmen sind oberhalb der Lücke

$$n \sim T^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}$$

Elektronen; wir haben den Fall der nicht-entarteten gebundenen Elektronen — wenig Elektronen mit normaler Beweglichkeit. Der Ausdruck (1) ist in diesem Sinne zu gebrauchen. Es wird dann

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}.$$

Bei den wirklichen Halbleitern scheinen jedoch die Abweichungen vom idealen Gitter eine wesentliche Rolle zu spielen.

Auch bei Isolatoren, wo eine große Lücke das besetzte untere Band vom unbesetzten oberen Band trennt (Abb. 4d), ist schon im idealen Gitter Elektronenleitung denkbar, wenn Elektronen in ein oberes leeres Band gebracht werden, sei es als in den Stoff hineingebrachte zusätzliche Elektronen oder durch Anregung vorhandener bei Lichtabsorption. Die Quantentheorie der elektrischen Leitung ist da in Einklang mit der schon alten Auffassung von Gudden und Pohl, daß Isolatoren nur deshalb nicht leiten, weil sie keine Leitungselektronen haben, und daß in das Gitter hineingebrachte Elektronen wandern können, wie in Metallen. Ein Punkt ist dabei schwer abzuschätzen: durch optische Anregung wird ein höherer Zustand besetzt und ein tieferer frei gemacht. Wegen der elektrostatischen Anziehung ist zwischen ihnen eine Wechselwirkung vorhanden, die die örtliche Bindung aneinander zur Folge haben kann. Dann würde die Anregung rasch wieder zurückgehen. Nur wenn Elektron und Lücke getrennt werden, kann Leitung im elektrischen Feld stattfinden. Eine Wahrscheinlichkeit für den Rückgang der Anregung bleibt bestehen; daneben hat das optisch gehobene Elektron sowie die Lücke eine Beweglichkeit von gleicher Größen-

[1]) A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. London A **133** (1931), 458; **134** (1931), 277; vgl. auch R. H. Fowler, Proc. Roy. Soc. London A **140** (1933), 505.

ordnung wie im Metall. Die experimentellen Tatsachen der unselbständigen Elektronenleitung in Isolatoren (Wirksamkeit der langwelligen Enden der Absorptionsgebiete, Unterschiede von Elektronen- und Ersatzleitung u. a.) deuten aber darauf hin, daß es sich um Erscheinungen handelt, für die die Gitterstörungen wesentlich sind.

4. Elektronenleitung in gestörten nichtmetallischen Gittern

An den wirklich beobachteten Erscheinungen nicht-metallischer Elektronenleitung scheinen die Abweichungen vom idealen Kristallgitter wesentlich beteiligt zu sein. Einzeln eingelagerte Beimengungen von Fremdatomen oder auch Stellen, wo Atome des idealen Gitters fehlen, geben Anlaß zu diskreten zusätzlichen Termen für Elektronen, die (je nach den Verhältnissen) bei tiefen Temperaturen unbesetzt oder besetzt sein können. So können z. B. die Verhältnisse bei Halbleitern (Abb. 4c) dadurch abgeändert sein, daß zwischen den betrachteten Energiebändern solche diskreten Energiestufen liegen (Abb. 5a). Sie können als „Elektronenspender" bei

a) b) c)

Abb. 5
a) Störhalbleiter b) Störmetall
c) Störhalbleiter nach Anregung

höherer Temperatur Elektronen an das obere Band abgeben oder auch als „Elektronenfänger" Elektronen aus dem tieferen Band herausziehen und in beiden Fällen eine Leitfähigkeit geben. Auch bei diesen „Störhalbleitern" haben wir es mit dem Fall geringer Anzahl von Leitungselektronen bei normaler Beweglichkeit zu tun[2]). Beim Kupferoxydul gibt Schottky[3]) zur Deutung des beobachteten Verhaltens von Leitfähigkeit und Halleffekt solche Elektronen spendenden und Elektronen schluckenden Energiestufen an.

Die neu hinzutretenden Energiestufen können auch als Spender dicht an dem im idealen Gitter unbesetzten (oberen) Band liegen oder auch darin (Abb. 5b). Dann geben sie schon bei tiefen Temperaturen Anlaß zu einigen Leitungselektronen, also zu einer schwachen metallischen Leitfähigkeit.

Auch bei den von Gudden und Pohl gut erforschten Leitfähigkeitserscheinungen an Steinsalzkristallen spielen offenbar die Gitterstörungen eine wesentliche Rolle. Die bei Lichtabsorption oder Hineinbringen von Elektronen entstehende Verfärbung scheint auf der Besetzung diskreter Zustände an Gitterstörungen zu beruhen[4]). Ob bei Lichtabsorption die Elektronen aus dem Energieband des idealen Gitters stammen oder auch aus diskreten Zuständen infolge Störungen, ist schwer zu entscheiden. Da die so besetzten Zustände energetisch nicht weit von einem höheren Band entfernt sind (Abb. 5c), ist verfärbtes Steinsalz bei höherer Temperatur ein „Störhalbleiter". Das höhere Band kann auch durch Absorption von Licht erreicht werden — unselbständige (lichtelektrische) Leitung. Damit sind aber noch keineswegs alle Einzelheiten dieser Erscheinungen aufgeklärt.

[2]) A. Smekal, Phys. Zeitschr. **33** (1932), 204; R. W. Gurney, Proc. Roy. Soc. A **141** (1933), 209.

(Eingegangen am 5. Oktober 1935)

[2]) A. H. Wilson, a. a. O.; R. H. Fowler, a. a. O.

[3]) W. Schottky u. F. Waibel, Phys. Zeitschr. **34** (1933), 858. Infolge größerer Abweichungen von den idealen Fällen, wo die quantitativen Schlüsse aus dem Halleffekt allein gültig sind, könnten die Verhältnisse auch anders liegen.

Beiträge der Röntgenanalyse zur Frage der Elektronenterme in Ionengittern

Von R. de L. Kronig, Groningen (Holland)

(Aus dem Natuurkundig Laboratorium der Rijks-Universiteit, Groningen)

Inhalt: 1. Ursachen der Feinstruktur in den Röntgenabsorptionsbanden von Kristallen. 2. Experimentelle Ergebnisse für Ionenkristalle. Vergleich mit der theoretischen Erwartung.

1. Die Ursachen der Feinstruktur in den Röntgenabsorptionsbanden von Kristallen

Die über ein Gebiet von 100 bis 300 Volt ausgedehnte Feinstruktur der Röntgenabsorptionsbanden an der kurzwelligen Seite der Hauptkanten, wie sie zuerst von Lindsay[1]) an Metallen nachgewiesen und später von Coster und seinen Mitarbeitern[2]) einer eingehenden Untersuchung unterworfen wurde, hat bekanntlich ihren Ursprung in der Beschränkung der Bewegungsmöglichkeiten des durch das Röntgenquant aus einem Atom herausgeworfenen Elektrons, die durch die Braggschen Reflexionen an den verschiedenen Netzebenen des Kristallgitters hervorgerufen wird[3]). Einerseits haben diese Reflexionen nämlich zur Folge, daß das Elektron sich in einer vorgegebenen Richtung nur dann durch das Gitter bewegen kann, wenn

[1]) G. A. Lindsay u. G. D. van Dijke, Phys. Rev. **28** (1926), 613; G. A. Lindsay u. H. R. Voorhees, Phil. Mag. **6** (1928), 910.

[2]) D. Coster u. M. Wolf, Nature **124** (1929), 652; D. Coster u. J. Veldkamp, Zeitschr. f. Phys. **70** (1931), 306; **74** (1932), 191; J. Veldkamp, Zeitschr. f. Phys. **77** (1932), 250.

[3]) R. de L. Kronig, Zeitschr. f. Phys. **70** (1931), 317; **75** (1932), 191.

seine Energie innerhalb gewisser Energiebereiche liegt, die durch verbotene Intervalle unterbrochen sind (Zonenstruktur des Energiespektrums). Andererseits bewirken sie, daß die Wellenfunktion des herausgeworfenen Elektrons in typischer Weise von der eines freien Elektrons abweicht (Modulierung der Wellenfunktion), und zwar um so mehr, je geringer die Energie des Elektrons.

Abb. 1 läßt diese Verhältnisse schematisch erkennen. Die gestrichelte Gerade stellt das mittlere

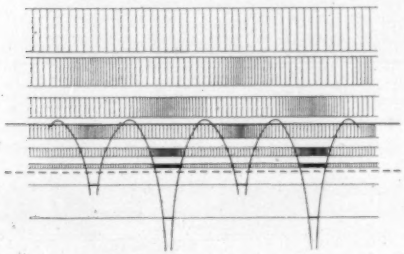


Abb. 1. Schematische Darstellung der erlaubten und verbotenen Energiezonen in einem Ionenkristall. Die Dichte der Schraffierung deutet auf größere oder geringere Amplitude der Wellenfunktionen in der betreffenden erlaubten Energiezone

Potential im Kristallinneren dar, der ausgezogene Kurvenzug das wirkliche Potential, wie man es etwa nach der Hartreeschen Methode ermitteln könnte. Wegen der Anwendung der nachfolgenden Betrachtungen auf Ionenkristalle sind von vornherein zwei Atomarten (tiefe und flache Trichter) angenommen. Denkt man sich zunächst die Abweichungen des wirklichen vom mittleren Potential auf Null reduziert, so würden alle Energiewerte oberhalb der gestrichelten Geraden zugelassen sein (Grenzfall freier Elektronen). Beim Einschalten des Gitterpotentials treten in diesem kontinuierlichen Energiespektrum zwischen den (schraffiert gezeichneten) erlaubten Zonen die verbotenen Zonen auf, die für große Energien nur schmal, für kleine dagegen breit sind, wodurch gleichzeitig die untersten erlaubten Gebiete in die Potentialtrichter absinken und dann ungefähr mit den Röntgentermen isolierter Atome übereinstimmen (Grenzfall fest gebundener Elektronen). Die Modulierung der Wellenfunktionen ist dabei derart, daß diese nur in der Nähe derjenigen Atome eine große Amplitude haben, welchen das betreffende Energieband zugeordnet erscheint. In Abb. 1 ist eine große Amplitude durch dichtere Schraffierung angedeutet. Zu je höheren Energiezonen man fortschreitet, desto weniger ausgesprochen wird diese Bevorzugung einer Atomsorte durch die Amplitude der Wellenfunktionen.

Die Röntgenabsorptionsbanden entsprechen den Übergängen eines Elektrons aus einem fest gebundenen Zustand (bei der K-Absorption aus der untersten, der betreffenden Atomsorte zugeordneten schmalen, erlaubten Zone) nach Zuständen oberhalb der Grenze der besetzten Zonen, die wir in Abb. 1 durch die stärker ausgezogene Gerade angedeutet haben. Bei dem Entstehen der Feinstruktur spielen nach dem oben Gesagten zwei Faktoren nebeneinander eine ausschlaggebende Rolle. Erstens die Unfähigkeit für Elektronen bestimmter Bewegungsrichtung, um gewisse Energiequanten aufzunehmen wegen der Zonenstruktur des Energiespektrums; ein Faktor, der beinahe ausschließlich durch den Gittertypus beherrscht wird (abgesehen von der allernächsten Nähe der Hauptkante). Zweitens die Beeinflussung der Übergangswahrscheinlichkeiten durch die Modulierung der Wellenfunktionen; ein Faktor, der im wesentlichen vom Potentialverlauf in der Gitterzelle, mit anderen Worten, von dem Ladungszustand des Atoms, aus dem ein Elektron entfernt wird, und der umgebenden Atome abhängt.

2. Experimentelle Ergebnisse für Ionenkristalle. Vergleich mit der theoretischen Erwartung

Daß diese zwei Faktoren in der Tat in der angegebenen Weise zur Geltung kommen, soll nun an Hand des für Ionenkristalle verfügbaren Materials über die Röntgenfeinstruktur näher erläutert werden. Es bieten sich dabei folgende Untersuchungsmöglichkeiten:

1. In einer aus den Ionen A und B aufgebauten Verbindung ersetzt man das Ion A bei gleichbleibendem Ion B und unter Erhaltung des Gittertypus durch andere gleichwertige Ionen A', A'', ... und vergleicht die Feinstrukturen von A, A', A'', ... In Übereinstimmung mit der Erwartung zeigt sich, daß bei Korrektion für eventuelle Änderung der Gitterkonstanten die Feinstruktur identisch bleibt. Abb. 2a), b), c) illustriert dies nach Messungen von Veldkamp[4]) im Falle der K-Kante von Co in CoF_2, von Ni in NiF_2 und von Zn in ZnF_2, Stoffe, die sämtlich im Rutiltyp kristallisieren. Abb. 2d) und e) erlauben einen Vergleich für Co in $CoF_2, 2H_2O$ und Ni in $NiF_2, 2H_2O$, d. h. in den mit Kristallwasser kristallisierten Verbindungen. Man kann manchmal nur einen Teil der Ionen A durch andere A' ersetzen, wie z. B. in dem von Barton und Lindsay[5]) untersuchten Dolomit, $(Ca \cdot Mg)CO_3$, und Ankerit, $(Ca \cdot Mg \cdot Fe)CO_3$, wo Ca und Fe die gleiche Feinstruktur der K-Kante zeigten wie Ca in Kalzit, $CaCO_3$.

2. Man kann das Ion A ins Auge fassen und das Ion B durch andere gleichwertige Ionen B',

[4]) J. Veldkamp, Zeitschr. f. Phys. **82** (1933), 776; Dissertation Groningen 1934.

[5]) V. P. Barton u. G. A. Lindsay, Phys. Rev. **46** (1934), 362.

B'', ... ersetzen, ohne den Gittertypus zu ändern. Die Feinstruktur von A ist dann stets dieselbe. Ein Beispiel ist K in KCl, KBr, KJ, dessen K-Kante von Lindsay[6]) untersucht wurde.

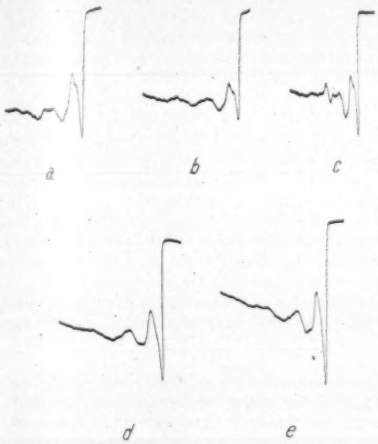


Abb. 2. Feinstruktur in der Nähe der K-Kante von: a) Co in CoF_2, b) Ni in NiF_2, c) Zn in ZnF_2, d) Co in CoF_2, $2H_2O$, e) Ni in NiF_2, $2H_2O$. Zunehmende Wellenlänge nach rechts, zunehmende Absorption nach unten. Ganz rechts der Absorptionssprung der Hauptkante. In c) ist links eine Emissionslinie überlagert

3. Man kann sowohl A als auch B unverändert lassen, aber den Gittertypus ändern. Dies kann in manchen Fällen geschehen durch Zufügen von Kristallwasser. Ein Vergleich der Abb. 2a), b), c) einerseits und d), e) andererseits zeigt deutlich, daß hierdurch die Feinstruktur stark geändert wird, wie man es auch erwarten sollte. In anderen Fällen existiert ein und dieselbe Verbindung in Modifikationen mit verschiedenem Gittertypus. $CaCO_3$, das als Kalzit und Aragonit kristallisiert und in beiden Formen von Barton und Lindsay[5]) auf die Feinstruktur der K-Absorption von Ca hin untersucht wurde, wäre hier anzuführen. Es ergibt sich wiederum ein großer Unterschied in der Feinstruktur.

4. Am lehrreichsten ist es wohl, die Feinstruktur von Anion und Kation miteinander zu vergleichen. Es zeigt sich, daß, selbst wenn beide Ionensorten gleichwertig und in gleicher Weise von Nachbarn der anderen Ionenart umgeben sind, dennoch die Feinstrukturen auch nicht die geringste Übereinstimmung zeigen. Dies sehen wir in Abb. 3a) und b), wo die Feinstruktur der K-Kante von Ca und S in CaS nach Messungen von Klamer und de Langen[7]) zu sehen ist, eine Verbindung, die im Steinsalztyp kristallisiert. Da die Dispersion in der Umgebung der K-Kante von S verschieden ist von der in der Nähe der K-Kante von Ca, sind in Abb. 3d die Voltabstände der Maxima und Minima in den Photometerkurven, von den Hauptkanten aus gemessen, eingetragen. Abb. 3c zeigt die K-Kante von Cl in KCl, das denselben Gittertypus hat wie CaS nach Messungen von Coster und Klamer[8]). Sie ist der von S in CaS weitgehend ähnlich. Dieser Unterschied in der Feinstruktur von Kation und Anion ist nun nach dem anfänglich Gesagten durchaus begreiflich, denn die Modulierung der Wellenfunktion des herausgeworfenen Elektrons in der Umgebung des Kations wird ja eine ganz andere sein als in der Umgebung des Anions und daher die Übergangswahrscheinlichkeit aus dem K-Zustande des Kations nach den unbesetzten Zuständen einen durchaus verschiedenen Verlauf aufweisen als die Übergangswahrscheinlichkeit aus dem K-Zustande des Anions.

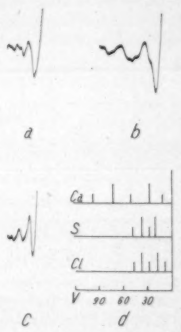


Abb. 3. Feinstruktur in der Nähe der K-Kante von: a) S in CaS, b) Ca in CaS, c) Cl in KCl, d) Voltabstände der Maxima und Minima von der Hauptkante (für Cl in KCl auf gleiche Gitterkonstante umgerechnet)

Die unter 4. beschriebenen Ergebnisse lassen besonders deutlich erkennen, daß große Vorsicht geboten ist, wenn man aus der Lage der Maxima und Minima in der Röntgenfeinstruktur Schlüsse auf die Lage der erlaubten und verbotenen Energiezonen im Kristall ziehen will. Eine detailliertere Deutung der Feinstruktur, vor allem in der nächsten Nähe der Hauptkante, setzt eine genauere Kenntnis der Wellenfunktionen im periodischen Potentialfeld des Kristallgitters voraus, als wir sie augenblicklich besitzen. Andererseits dürfte die experimentelle Forschung den Theoretiker unterstützen können, indem sie durch Untersuchungen im weichen und ultraweichen Röntgengebiet, wo die Dispersion größer ist, die Feinstruktur in unmittelbarer Nähe der Hauptkante einer besseren Analyse zugänglich macht.

Zusammenfassung

Die Faktoren, welche den Verlauf der Feinstruktur in den Röntgenabsorptionsbanden von Ionenkristallen bedingen, werden näher erörtert. Ihr

[6]) G. A. Lindsay, Zeitschr. f. Phys. **71** (1931), 735.

[7]) Nach freundlicherweise überlassenen unveröffentlichten Aufnahmen.

[8]) D. Coster u. G. H. Klamer, Physica **1** (1934), 145.

Einfluß wird an der Hand des experimentellen Materials studiert. Es wird hervorgehoben, daß zu einer Bestimmung der Elektronenniveaus in Ionenkristallen aus der Feinstruktur eine genauere theoretische Kenntnis der Wellenfunktionen und weitere experimentelle Untersuchungen im weichen und ultraweichen Röntgengebiet erforderlich sind.

(Eingegangen am 12. Oktober 1935)

Elektronenleitung in Alkalihalogenidkristallen

Von R. W. Pohl, Göttingen

Inhalt: Stöchiometrischer Metallüberschuß. — *U*-Zentren und Farbzentren. — Thermisches Gleichgewicht zwischen *U*- und *F*-Zentren. — Bedeutung der Zentren für die Elektronenleitung. — Sichtbare Elektronenwanderung. — Kristalle mit *U*-Zentren als Halbleiter. — Kristalle mit *U*-Zentren als lichtelektrische Leiter mit voller Quantenausbeute. — Lichtelektrische Leitung mit sichtbarer Ausbildung eines „Kathodenfalles." — Zusammenfassung.

Zunächst eine Vorbemerkung: Dieser Vortrag bringt lediglich einige Tatsachen. Diese Tatsachen sind in Untersuchungen gefunden, die Herr Gudden und ich 1920 begonnen haben und die dann später im Verein mit den Herren Hilsch, Gyulai, Mollwo, Smakula und Stasiw weitergeführt worden sind. — Dann zur Sache.

Stöchiometrischer Metallüberschuß

Kristalle der Alkalihalogenide sind wie allbekannt vollkommen farblos durchsichtig und bei tiefen Temperaturen vorbildlich gute Isolatoren. Bei höheren Temperaturen werden sie zu Ionenleitern. Ihre Leitfähigkeit steigt jäh mit der Temperatur.

Durch verschiedene Eingriffe kann man einen Teil der Halogenanionen durch Elektronen ersetzen. So erhält der Kristall einen stöchiometrischen Überschuß an Alkalimetallionen. Derartige Kristalle können das typische Verhalten der Halbleiter zeigen. Sie besitzen dann neben der Ionenleitung eine Elektronenleitung, und die Abspaltung dieser Elektronen wird durch Wärme und durch Licht bewirkt.

Im Grenzfall kann man sich alle Anionen des Kristallklotzes durch Elektronen ersetzt denken. Dann ist der Kristall in ein Metall verwandelt und dieses leitet ausschließlich durch Elektronen.

Im Rahmen dieses Vortrages sollen uns nur die an zweiter Stelle genannten Kristalle beschäftigen, also die Alkalihalogenidkristalle mit einem stöchiometrischen Überschuß an Kationenmetall. Der Kürze halber wollen wir uns dabei auf ein Beispiel beschränken, nämlich KBr-Kristalle mit Kaliumüberschuß.

U-Zentren und Farbzentren

Der Kaliumüberschuß kann in die Kristallstücke auf verschiedene Arten eingebaut werden. Zwei von ihnen sind hier für uns wichtig. Dabei ist nicht die technische Art der Einführung des überschüssigen Metalles gemeint, sondern die Art und Weise, in der das stöchiometrisch überschüssige Metall innerhalb des Kristallstückes untergebracht ist.

Bei der ersten Art des Einbaues ist der Kristall im Sichtbaren unverändert. Er ist durchsichtig wie zuvor. Das eingebaute Metall macht sich lediglich durch eine neue, im Ultravioletten gelegene Absorptionsbande bemerkbar. Wir nennen sie die *U*-Bande und ihre Träger die *U*-Zentren (Abb. 1). Diese Absorptionsbande ließe sich leicht in einem qualitativen

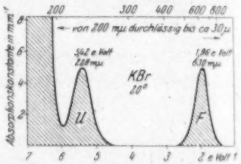


Abb. 1. Absorptionsspektrum eines KBr-Kristalles mit stöchiometrischem Kaliumüberschuß

Schauversuch vorführen. Doch scheint es zweckmäßiger, statt dessen den Überschuß an Alkalimetall durch eine chemische Alkalitätsbestimmung vorzuführen. Zu diesem Zweck werfen wir nacheinander einen KBr-Kristall ohne und einen solchen mit *U*-Bande in Wasser mit einem Zusatz von Bromthymolblau als Indikator. Im ersteren Falle bleibt die Lösung farblos, im zweiten Fall zeigt eine dichte, blauschwarze Wolke die Alkalität des gelösten Kristalles an. So weit die erste Art des Einbaues des Alkaliüberschusses: Der Metallüberschuß ist in Form von *U*-Zentren untergebracht.

Bei der zweiten Art des Einbaues handelt es sich um die heute wohl allgemein bekannten Farbzentren: Der stöchiometrische Metallüberschuß erzeugt eine im Sichtbaren gelegene Absorptionsbande und diese gibt beispielsweise dem KBr-Kristall bei Zimmertemperatur eine schöne Blaufärbung. Sie wird bei den Versuchen mehrmals auftreten.

Diese beiden Arten des Einbaues sind bisher mit Sicherheit nur durch die Absorptionsspektra unterscheidbar, die *U*-Bande und die *F*-Bande. Es sind für die *U*-Zentren und die *F*-Zentren schon eine Reihe von Bildern vorgeschlagen worden, erwiesen ist aber noch keins. Die Herstellung der *U*-Zentren setzt tiefergreifende Änderungen im Kristall voraus als die der *F*-Zentren. Der für *U*-Zentren erforderliche Zwangszustand ist nicht immer vorhanden, läßt sich aber in jedem Kristall erreichen.

Thermisches Gleichgewicht zwischen *U*- und *F*-Zentren

Die *U*-Zentren lassen sich in umkehrbarer Weise in *F*-Zentren verwandeln und zwischen beiden besteht ein thermisches Gleichgewicht. Zur Herstel-

lung dieses Gleichgewichtes setzen wir einen KBr-Kristall mit U-Zentren in einen elektrischen Röhrenofen und werfen das Bild des Kristalls auf den Wandschirm. Dabei wird dem Kristall alles ultraviolette Licht durch ein $NaNO_2$-Filter ferngehalten. Unterhalb von 400° bleibt der Kristall farblos klar, das Gleichgewicht liegt ganz auf Seite der U-Zentren. Bei hoher Temperatur (etwa 600°) hingegen reicht der Bestand an F-Zentren zur Sichtbarkeit aus, der Kristall zeigt eine mit wachsender Temperatur zunehmende Blaufärbung.

Durch Lichtabsorption in der U-Bande läßt sich das Gleichgewicht zugunsten der Farbzentren verschieben. Das soll der nächste Versuch zeigen. Zunächst wird der KBr-Kristall auf 450° abgekühlt und dadurch wieder farblos gemacht. Dann beseitigen wir das das Ultraviolett absorbierende Filter aus dem Strahlengang des Bildwerfers (Quarzkondensor!). Die Wellenlängen um 280 mμ werden vom Ausläufer der U-Bande absorbiert, der Kristall verfärbt sich in wenigen Sekunden blau. Wir sehen die optische Umwandlung von U-Zentren in F-Zentren. Nach Schluß der Bestrahlung stellt sich das ursprüngliche thermische Gleichgewicht wieder her. Der Kristall verblaßt und nach etwa 10 Sek. ist er wieder farblos klar. Einzelheiten wird Ihnen ebenfalls Dr. Hilsch bringen.

Bedeutung der Zentren für die Elektronenleitung

Wir fassen die bisherigen Versuche kurz zusammen: In unserem KBr-Kristall mit stöchiometrischem Kaliumüberschuß herrscht ein thermisches Gleichgewicht zwischen den unsichtbaren U-Zentren und den sichtbaren Farbzentren. Das Gleichgewicht läßt sich durch Temperaturerhöhung und durch Lichtabsorption in der U-Bande zugunsten der Farbzentren verschieben.

Was haben aber diese Tatsachen mit dem Thema der Elektronenleitung in Kristallen zu tun? Darauf ist zweierlei zu antworten:

1. Die Farbzentren machen uns die in Alkalisalzen wandernden Elektronen sichtbar, wir können die Zahl der wandernden Elektronen und ihre Geschwindigkeit nach einfachen optischen Beobachtungen messen.

2. Alkalihalogenidkristalle mit U-Zentren zeigen das Verhalten der Halbleiter und der lichtelektrischen Leiter in vorbildlicher Einfachheit.

Wir behandeln beide Punkte gesondert.

Sichtbare Elektronenwanderung

Was ist unter „sichtbarer Elektronenwanderung" zu verstehen? Antwort: Die Farbzentren können thermisch oder optisch in unsichtbare K^+-Ionen und unsichtbare Elektronen zerspalten werden. Die Elektronen können mit großer Geschwindigkeit im Kristallgitter diffundieren. Legt man ein elektrisches Feld an den Kristall, so bekommt die Diffusion eine Vorzugsrichtung und die Elektronen laufen zur Anode. Das machen sie genau so wie die Elektronen im positiven Ionengitter der Metalle (vgl. unten), jedoch mit einem ganz wesentlichen Zusatz: Die Diffusion der Elektronen, sei es ohne elektrisches Feld oder mit einem solchen, wird nach Zurücklegung einer großen Anzahl freier Weglängen unterbrochen. Das Elektron wird von einem (irgendwie ausgezeichneten?) positiven Ion eingefangen und unter Bildung eines Farbzentrums festgelegt. In diesem Zustand verharrt das Elektron längere Zeit, dann wird es durch Wärme oder Licht wieder abgespalten und das Spiel beginnt von neuem. — In den Ruhepausen, während der Bindung im Farbzentrum, ist der Platz der Elektronen für uns sichtbar. Daher können wir den Weg der Elektronen zur Anode mit dem Auge verfolgen, und diese „Sichtbarkeit der Elektronen" erleichtert die Untersuchung der Elektronenleitung ungemein. Sie ermöglicht uns vor allem, die Beweglichkeit der Elektronen, ihre Geschwindigkeit im Einheitsfelde, durch gleichzeitige Beobachtungen von Laufweg und Laufzeit zu messen. So findet man

$$v = v_0 \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \qquad (1)$$

($k = 1{,}37 \cdot 10^{-23}$ Wattsek./Grad, T = absolute Temperatur). Der Größenordnung nach ist für KBr $\varepsilon = 1\,e\cdot\text{Volt}$, $v_0 = 0{,}02\ \frac{\text{m}}{\text{Sek.}} \Big/ \frac{\text{Volt}}{\text{m}}$. Dabei bedeutet v_0 die Beweglichkeit eines freien Elektrons. Sie ist von der gleichen Größenordnung wie in Metallen. Das Exponentialglied gibt den kleinen Bruchteil der Beobachtungszeit, innerhalb derer das Elektron frei läuft und nicht unter Bildung eines Farbzentrums festgelegt ist. Dr. Stasiw wird auf diese Gl. (1) zurückkommen.

Kristalle mit U-Zentren als Halbleiter

Hier wenden wir uns dem zweiten Punkt zu, den Halbleitereigenschaften U-zentrenhaltiger Kristalle.

In den bekannten und technisch ausgenutzten Halbleitern steigt sowohl die Zahl wie die Beweglichkeit der Elektronen mit wachsender Temperatur. Doch konnte man die beiden Größen nicht unabhängig voneinander messen[1]). Das ist jetzt bei den U-zentrenhaltigen Alkalisalzen möglich geworden. Die optischen Beobachtungen ergeben, welche Bruchteile von U-Zentren mit wachsender Temperatur in Farbzentren, also wanderungsfähige Elektronen, umgewandelt werden. Quantitative

[1]) Man mißt die Hall-Konstante R, und deren Kehrwert ist gleich der räumlichen Ladungsdichte $\mathfrak{N}\cdot e$. Diesen Wert setzt man in die Gleichung für die Leitfähigkeit $k = \mathfrak{N}\cdot e\cdot v$ und berechnet daraus die Beweglichkeit v der Elektronen.

Einzelheiten wird Ihnen Dr. Hilsch bringen. Die optischen Beobachtungen zeigen ferner, wie die Beweglichkeit der Farbzentrenelektronen gemäß Gl. (1) mit der Temperatur ansteigt.

Kristalle mit *U*-Zentren als lichtelektrische Leiter mit voller Quantenausbeute

Statt der thermischen Abspaltung der Elektronen kann man in Halbleitern auch die lichtelektrische benutzen, und die lichtelektrische Elektronenleitung *U*-zentrenhaltiger Kristalle soll im nächsten Versuch vorgeführt werden.

Wir nehmen wieder einen *U*-zentrenhaltigen KBr-Kristall in einem Röhrenofen von 500°. Wir benutzen die Kristallhalter als Elektroden und schalten den Kristall mit einer Batterie von 400 Volt

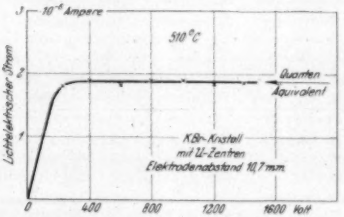


Abb. 2. Gesättigter lichtelektrischer Primärstrom in einem KBr-Kristall mit voller Quantenausbeute

und einem Galvanometer von 0,6 Sek. Schwingungsdauer in Reihe. Das Galvanometer zeigt uns zunächst einen „Dunkelstrom", im wesentlichen den elektrolytischen Strom des warmen Kristalles. Dann beseitigen wir die Filterküvette mit $NaNO_2$, benutzen aber diesmal einen Glaskondensor. So lassen wir nur sehr wenig ultraviolettes Licht auf den Kristall auffallen und vom langwelligen Ausläufer der *U*-Bande absorbieren. Der Galvanometerzeiger schlägt aus und zeigt nach einiger Zeit einen stationären Strom. Er rührt von der Wanderung der Elektronen her und verschwindet nach Schluß der Bestrahlung.

Dieser Versuch wird den Beschauer in zweifacher Richtung enttäuschen: Erstens erscheint der lichtelektrische Strom träge, er braucht zur Ausbildung und zum Verschwinden eine nach Sekunden zählende Zeit. Zweitens sieht man nichts von den wandernden Elektronen, sieht nicht ihre Rastplätze in der Farbzentrenbindung. Dazu ist zu sagen: Die Versuchsbedingungen sind mit voller Absicht so gewählt worden, die Konzentration der Farbzentren in der Strombahn sollte niedrig bleiben. Andernfalls wären uns viele Farbzentren durch thermische Rückbildung in *U*-Zentren verlorengegangen (entsprechend den Wiedervereinigungsverlusten in ionisierten Gasen). So aber können wir verlustfrei arbeiten und alle vom Licht aus den *U*-Zentren abgespaltenen Elektronen zur Anode hinüberziehen. Elektrisch bedeutet das: Wir erzielen eine Sättigung der Stromspannungskurve, die Abb. 2 zeigt ein Beispiel.

Unter diesen einwandfreien elektrischen Bedingungen konnten wir die Zahl der zur Anode kommenden Elektronen mit der Zahl der in der *U*-Bande absorbierten Lichtquanten vergleichen. Wir fanden pro Lichtquant 1 Farbzentrum oder wanderungsfähiges Elektron. Wir haben hier den bisher übersichtlichsten Fall eines lichtelektrischen Primärstromes mit strenger Gültigkeit des Quantenäquivalentsatzes.

Lichtelektrische Leitung mit sichtbarer Ausbildung eines „Kathodenfalles"

Man kann die gleichen Versuche auch mit höheren Farbzentrenkonzentrationen ausführen. Dazu hat man nur die Intensität des ultravioletten Lichtes zu erhöhen. Die lichtelektrischen Ströme zeigen dann nicht mehr das einfache Bild der Sättigung. Die Ströme steigen mit wachsender Spannung, aber langsamer als diese an. Außerdem verschwindet die Proportionalität zwischen Stromstärke und Lichtintensität.

Was unter diesen verwickelten Bedingungen vor sich geht, sollen die letzten Versuche zeigen:

Zunächst wird der Kristall ohne elektrisches Feld mit ultraviolettem Licht bestrahlt und dadurch deutlich blau gefärbt. Dann wird das Feld angeschaltet, man sieht die Wolke der Farbzentren mit scharfer Hinterfront zur Anode wandern. Vor der Kathode entsteht ein klares, von Farbzentren freies Stück, man vergleiche Abb. 3. Gleichzeitig sieht man die wandernde Wolke langsam verblassen, man sieht die begrenzte Lebensdauer der optisch gebildeten Farbzentren und ihre Rückbildung in *U*-Zentren.

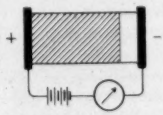


Abb. 3. Zur sichtbaren Wanderung lichtelektrisch abgespaltener Elektronen unter Ausbildung eines Kathodenfalles

Parallel ausgeführte elektrische Beobachtungen zeigen einen hohen Einsatzwert des lichtelektrischen Stromes und eine steile Abnahme während der Auswanderung der Wolke.

Dann wird der Versuch unter den Bedingungen wiederholt, die bei der technischen Ausnutzung der lichtelektrischen Leitung vorliegen, d. h. die Bestrahlung wird im elektrischen Felde vorgenommen. Die jetzt auftretende Erscheinung kann ebenfalls an Hand der Abb. 3 beschrieben werden. Man sieht wieder die blaue Wolke der Farbzentren, aber dies-

mal bleibt die Wolke mit scharfer Hinterfront stehen, sobald der lichtelektrische Strom seinen stationären Wert erreicht hat. Der klare Bereich vor der Kathode zeigt uns sinnfällig das Gebiet des Kathodenfalles. Es ist das Gebiet hoher elektrischer Feldstärke, das von den Elektronen rasch verlassen wird („Verarmungsbereich"). Im Gebiet der Wolke hingegen ist die Feldstärke klein und daher die Wanderungsgeschwindigkeit gering und die Zahl der Farbzentrenelektronen groß.

Die quantitative Behandlung dieser Dinge führt hier zu weit. Die vorgeführten Beispiele werden das Wesentliche meiner Ausführungen zur Genüge erläutert haben: Die Kristalle der Alkalihalogenide geben uns die Möglichkeit, in weitem Umfange optische Beobachtungen zur Aufklärung der Elektronenleitung heranzuziehen und die Darstellung der Elektronenleitung einfach und anschaulich zu gestalten.

Schrifttum

Zur Ergänzung dieses Vortrages und der drei folgenden der Herren Hilsch, Mollwo und Stasiw können die unten zusammengestellten Arbeiten aus den 3 letzten Jahren dienen.

1. R. Hilsch u. R. W. Pohl, Gött. Nachr. Math.-Phys. Kl. (1933), 322.
2. R. Hilsch u. R. W. Pohl, Gött. Nachr. Math.-Phys. Kl. (1933), 406.
3. R. Hilsch u. R. W. Pohl, Zeitschr. f. Phys. **87** (1933), 78.
4. R. Hilsch u. R. W. Pohl, Gött. Nachr. Math.-Phys. Kl. (N. F.) **1** (1934), 115.
5. R. Hilsch u. R. W. Pohl, Gött. Nachr. Math.-Phys. Kl. (N. F.) **1** (1935), 209.
6. E. Mollwo, Zeitschr. f. Phys. **85** (1933), 56.
7. E. Mollwo, Gött. Nachr. Math.-Phys. Kl. (N. F.) **1** (1934), 79.
8. E. Mollwo, Gött. Nachr. Math.-Phys. Kl. (N. F.) **1** (1935), 203.
9. E. Mollwo u. W. Roos, Gött. Nachr. Math.-Phys. Kl. (N. F.) **1** (1934), 107.
10. R. W. Pohl, Phys. Zeitschr. **35** (1934), 107.
11. R. W. Pohl, Zeitschr. f. Metallkde. **26** (1934), 217.
12. R. W. Pohl, Kolloid-Zeitschr. **71** (1935), 257.
13. A. Smakula, Gött. Nachr. Math.-Phys. Kl. (N. F.) **1** (1934), 55.
14. O. Stasiw, Gött. Nachr. Math.-Phys. Kl. (1933), 387.
15. O. Stasiw, Gött. Nachr. Math.-Phys. Kl. (N. F.) **1** (1935), 147.
16. O. Stasiw, Gött. Nachr. Math.-Phys. Kl. (N. F.) **1** (1935), 199.

(Eingegangen am 4. Oktober 1935)

2. Einzelvorträge

Thermische Bildung von Farbzentren und deren Lebensdauer

Von R. Hilsch, Göttingen

Inhalt: Einleitung. — Dissoziation der *U*-Zentren. — Lebensdauer der *F*-Zentren. — Lichtelemente. — Zusammenfassung.

Einleitung

Der Vortrag von Professor Pohl zeigte Ihnen, daß KBr-Kristalle mit einem stöchiometrischen Metallüberschuß die typischen Eigenschaften der Halbleiter besitzen können. Der Metallüberschuß ist in diesem Falle in zwei verschiedenen Formen im Kristall enthalten, nämlich als *U*- und als *F*-Zentren. Beide Zentrensorten stehen miteinander im thermischen Gleichgewicht. Man kann es durch Temperaturerhöhung und durch Lichtabsorption in der *U*-Bande zugunsten der *F*-Zentren verschieben.

Dissoziation der *U*-Zentren

Für eine quantitative Behandlung der Halbleitereigenschaften muß der „Dissoziationsgrad" der *U*-Zentren bekannt sein. Seine experimentelle Bestimmung soll uns zunächst beschäftigen.

Zuerst wird der Gesamtbestand der *U*-Zentren in einem KBr-Kristall durch eine optische Absorptionsmessung (Meßlicht 228 mμ) bei Zimmertemperatur ermittelt. In ähnlicher Weise (Meßlicht 630 mμ) erhält man die Zahl der thermisch gebildeten Farbzentren. Ihre Zahl wird meßbar im Bereich zwischen 400—650°. Die Farbzentrenbande ändert ihre Gestalt mit der Temperatur. Dieser Einfluß auf die Absorptionsmessung ist jedoch nach früheren Arbeiten bekannt und muß hier berücksichtigt werden.

Die Abb. 1 zeigt das Ergebnis für zwei um den Faktor 12 verschiedene *U*-Zentrenkonzentrationen.

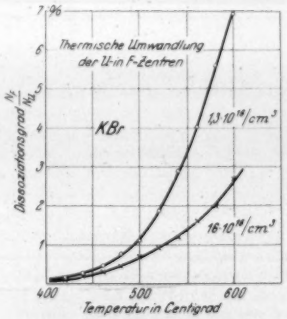


Abb. 1. Dissoziationsgrad der *U*-Zentren bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen

Im Kristall kleiner Konzentration erreicht man bei 600° einen Dissoziationsgrad von 7 v. H., dann sind im cm³ rund 10^{16} wanderungsfähige *F*-Zentren vorhanden. Ihre Beweglichkeit im elektrischen Felde ist außerdem bekannt. Daher kann man jetzt

ihren Anteil der Elektronenleitfähigkeit ausrechnen. Er beträgt $5 \cdot 10^{-4}\,\mathrm{Ohm^{-1}\,m^{-1}}$. Diese Elektronenleitfähigkeit ist schon ebenso groß wie die Ionenleitfähigkeit des Grundmaterials. Das zeigt uns gut den großen Einfluß des Metallüberschusses auf den Charakter der Leitfähigkeit. Man bedenke, daß auf 10^6 K^+-Ionen erst ein überzähliges K-Atom entfällt. Der auf Abb. 1 ersichtliche Einfluß der Konzentration der U-Zentren auf den Dissoziationsgrad soll noch eingehender untersucht werden. Daraus kann natürlich der Charakter der Reaktion $U \rightleftarrows F$ klargestellt werden, vielleicht handelt es sich hier um eine bimolekulare Reaktion.

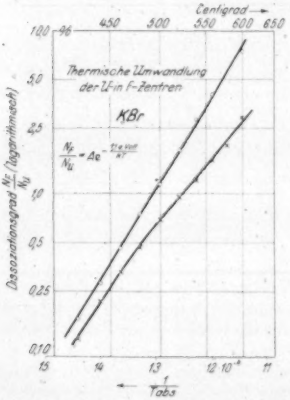


Abb. 2. Dissoziationsgrad bei verschiedenen Temperaturen in logarithmischer Darstellung

Die Abb. 2 zeigt die gleichen Messungen noch einmal in anderer Darstellung. Für den Kristall kleiner Konzentration läßt sich der Dissoziationsgrad durch die beigefügte Interpolationsformel darstellen. Der in ihr auftretende Energiebetrag von 1,1 e.Volt stellt im Falle einer bimolekularen Reaktion nur die halbe Reaktionswärme dar.

Lebensdauer der F-Zentren

Der zweite Teil bringt Messungen der Lebensdauer der Farbzentren bei verschiedenen Temperaturen. Ihre Kenntnis wird wichtig zur quantitativen Behandlung der lichtelektrischen Leiter.

Wir verfahren in Analogie zur Thermochemie. Durch eine Störung des thermischen Gleichgewichts durch eine vorübergehende Lichtabsorption in der U-Bande schaffen wir eine größere Zahl von Farbzentren. Dann registrieren wir lichtelektrisch auf photographischem Wege die zeitliche Rückkehr des so geschaffenen F-Zentrenbestandes zum Gleichgewichtswert. Die Abb. 3 bringt aus einer größeren Versuchsreihe für 4 verschiedene Temperaturen Beispiele mit einer logarithmischen Ordinateneinteilung. Bei hohen Temperaturen folgt die Abklingung einem e-Gesetz, bei tiefen Temperaturen nicht. Die dort vorhandene Abweichung kann zwei Gründe haben. Vielleicht zeigt sich hier das bekannte uneinheitliche Verhalten der Kristalle infolge der Fehlordnung bei tiefen Temperaturen

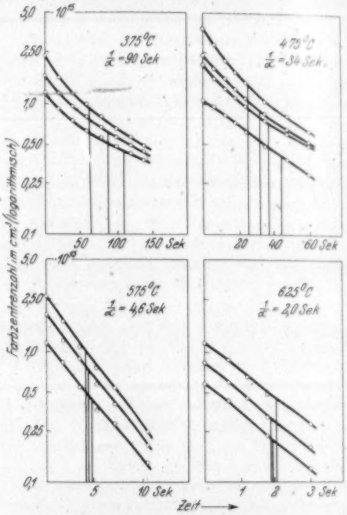


Abb. 3. Lebensdauer der F-Zentren in KBr-Kristallen mit U-Zentren

(hier hat ja z. B. auch die Ionen- und Elektronenleitfähigkeit uneinheitliche Werte). Wahrscheinlicher handelt es sich aber um einen Einfluß der Anfangskonzentration auf die Lebensdauer der Farbzentren. Dieser Einfluß muß im Falle einer bimolekularen Reaktion vorhanden sein. Leider fehlen noch Versuche, in denen der Unterschied zwischen optischem und thermischem Gleichgewicht variiert wurde. Einstweilen habe ich nur für eine bestimmte Anfangskonzentration von etwa 10^{15} F-Zentren/cm³ die mittlere Lebensdauer der Farbzentren bestimmt. Sie ist die Zeit, nach der die Anfangskonzentration auf ein e-tel abgeklungen ist. Mit diesen Zahlen kann man jetzt sowohl die Größe und den zeitlichen Verlauf der lichtelektrischen Primärströme als auch deren Abhängigkeit von Lichtintensität und Spannung quantitativ ermitteln. Diese praktisch wichtigen Werte für die Lebensdauer sind in der Abb. 4 noch einmal zusammengestellt. Die Abklingungskonstante oder der Kehrwert der Lebensdauer ist in der linken Ordinate, die Lebensdauer selbst in der rechten

Ordinate logarithmisch angegeben. Als Abszisse ist $1/T_{abs.}$ aufgetragen. Die Interpolationsformel für die höheren Temperaturen gibt im Exponenten bei

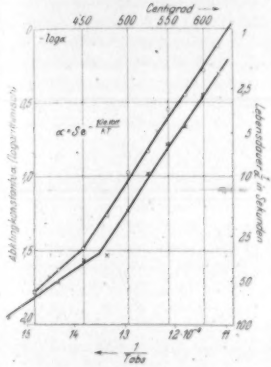


Abb. 4. Abhängigkeit der Lebensdauer der Farbzentren von der Temperatur

Vorliegen einer bimolekularen Reaktion mit dem Betrag von 1 e.Volt auch hier nur die Hälfte der Reaktionswärme an.

Lichtelemente

Als Anwendung der Messungen des Dissoziationsgrades und der Lebensdauern möchte ich zur Vermeidung von Wiederholungen nicht die quantitative Behandlung der Primärströme bringen. Ich erwähne stattdessen ein bisher nicht gebrachtes Beispiel. Man kann mit einem U-zentrenhaltigen Kristall bei höherer Temperatur ein Lichtelement herstellen. Der Kristall wird mit zwei Elektroden versehen und seine eine Hälfte mit ultraviolettem Licht bestrahlt. Im unbelichteten Teil ist die Konzentration c_u der Farbzentren durch den Dissoziationsgrad der U-Zentren bekannt. Im belichteten Teil wird die Konzentration auf den Wert c_b erhöht. Diesen kann man für jede Lichtintensität berechnen, weil jetzt die Lebensdauern der Farbzentren bekannt sind. Aus dem Konzentrationsverhältnis c_u/c_b kann man dann nach der bekannten Nernstschen Formel die Spannung des Lichtelementes berechnen.

Zusammenfassung

In kurzer Zusammenstellung läßt sich also sagen: Die Messung des Dissoziationsgrades der U-Zentren und der Lebensdauer der Farbzentren geben die Möglichkeit, die qualitativ so anschaulichen Halbleitereigenschaften U-zentrenhaltiger Alkalihalogenidkristalle auch quantitativ zu erfassen.

(Eingegangen am 4. Oktober 1935)

Die thermische Diffusion der Farbzentren

Von O. Stasiw, Göttingen[1])

Inhalt: Einleitung. — Messung der Diffusionskonstanten. — Beziehung zwischen thermischer und elektrischer Beweglichkeit. — Zusammenfassung.

Einleitung

Der Vortrag Prof. Pohls brachte die allgemeine Bedeutung der Farbzentren für die Elektronenleitung in Alkalihalogenidkristallen. Der Vortrag von Hilsch behandelte die thermische Bildung der Farbzentren und ihre begrenzte Lebensdauer als Folge einer Rückbildung durch Diffusion. Mein Vortrag bringt in seinem ersten Teil eine quantitative Untersuchung des Diffusionsvorganges, nämlich eine Messung der thermischen Diffusionskonstanten D. Dabei werden, im Gegensatz zu den beiden vorangegangenen Vorträgen, Kristalle benutzt, deren stöchiometrischer Überschuß allein in Form von F-Zentren eingebaut ist.

Messung der Diffusionskonstanten

Das Meßverfahren wird an Hand der Abb. 1 erläutert. Es benutzt Kristallplatten mit zwei großen

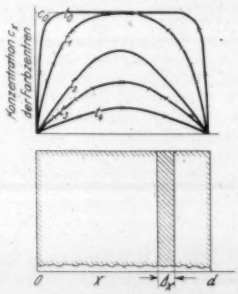


Abb. 1. Zur Messung der Diffusionskonstanten D an einer von zwei Ebenen begrenzten Platte der Dicke d

parallelen, ebenen Grenzflächen und homogener Verfärbung im ganzen Kristallinnern. Nach Erhitzung auf die Beobachtungstemperatur diffundieren die Farbzentren praktisch nur durch die beiden ebenen, links und rechts befindlichen Grenzflächen hinaus, und zwar entweder ins Vakuum oder in die Luft.

Nach einiger Zeit ist die homogene Verteilung der Zentren verschwunden und durch die oben in Abb. 1 skizzierte Verteilung ersetzt. Zur Ausmessung dieser Verteilung wird die Platte am Schluß des Diffusionsvorganges abgekühlt und in dünne Teilplatten der Dicke $\Delta x = 0{,}2$ mm zerspalten. Die Zentrenkonzentration c_x der einzelnen

[1]) Vortrag, gehalten auf der Deutschen Physikertagung in Stuttgart am 23. September 1935.

Teilplatten wird bei Zimmertemperatur auf optischem Wege bestimmt. Dazu benutzt man in bekannter Weise die Höhe und Halbwertsbreite der Absorptionsbande der Farbzentren. So sind beispielsweise die in Abb. 2 und 3 skizzierten Verteilungskurven der Farbzentren bestimmt worden[2]).

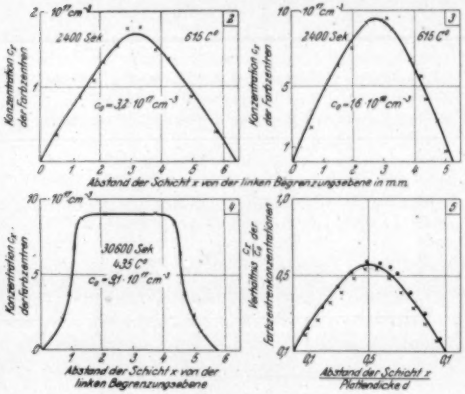


Abb. 2—5. Durch Diffusion entstandene Verteilungskurven der Farbzentren

Aus den gemessenen Konzentrationswerten c_x wurden dann die Diffusionskonstanten D nach der Gleichung

$$D = \frac{\ln \frac{4}{\pi} + \ln \sin \frac{\pi x}{d} - \ln \frac{c_x}{c_0}}{\frac{\pi^2 t}{d^2}} \qquad (1)$$

berechnet[3]). Diese Gleichung gibt die experimentell gemessene Verteilungskurve sehr befriedigend wieder[4]). Als Beleg zeigt Abb. 5 für die gleiche Temperatur bei zwei verschiedenen Anfangskonzentrationen c_0 die Meßpunkte und die nach Gl. (1) berechnete Verteilungskurve.

Die Tab. 1 gibt alle von mit bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Konstanten in der Einheit m^2/sec. Man beachte zunächst nur die beiden linken Vertikalspalten. — Dann ist die erste Aufgabe, die Messung der thermischen Diffusionskonstanten erledigt und wir kommen zum 2. Teil des Vortrages.

Tabelle 1

Temperatur in Centigrad	Diffusionskonstante D in m^2/sec	Elektr. Beweglichkeit v in $\frac{m/sec}{Volt/m}$	therm. Diff. D / elektr. Bew. v in Volt A	$B = \frac{kT}{e}$ in Volt	$\frac{A}{B}$
755	$9{,}4 \cdot 10^{-9}$	$1{,}2 \cdot 10^{-7}$	$7{,}84 \cdot 10^{-2}$	$8{,}85 \cdot 10^{-2}$	0,89
740	8,13	1,03	7,9	8,75	0,9
720	6,5	0,83	7,8	8,55	0,91
700	3,84	0,7	5,5	8,38	0,67
655	1,69	0,55	3,08	7,99	0,38
615	1,1	0,55	2,0	7,65	0,26
575	0,68	0,55	1,24	7,30	0,17
550	0,284	0,55	0,516	7,09	0,073
500	0,11	0,55	0,2	6,66	0,03
490	0,057	0,55	0,1	6,57	0,016

Beziehung zwischen thermischer und elektrischer Beweglichkeit

Die Messung der Diffusionskonstanten war keineswegs Selbstzweck. Diese Zahlen sollten vielmehr benutzt werden, um über eine für das heutige Hauptthema wichtige Teilfrage Aussagen zu machen, nämlich über die Beweglichkeit der positiven Ladungen bei der Bewegung der Farbzentren. Diese Aussagen versuche ich auf folgendem Wege zu machen:

Die Diffusion der Farbzentren bekommt im elektrischen Felde eine Vorzugsrichtung, die Farbzentren wandern auf die Anode zu. Man kann dabei experimentell eine elektrische Beweglichkeit v der Farbzentren messen, und diese ist mit der der Elektronen identisch. Solche Messungen finden sich nach älteren Arbeiten in der 3. Vertikalspalte

[2]) Bei tiefen Temperaturen, d. h. bei KCl unterhalb von 500°, besteht die Gefahr der Kolloidbildung. Man erkennt sie äußerlich an einer Verzerrung der durch Diffusion entstehenden Verteilungskurven. Man bekommt an Stelle der in Abb. 2 und 3 gezeigten Beispiele Bilder der in Abb. 4 skizzierten Art.

[3]) Herleitung: Die allgemeine Diffusionsgleichung lautet für die x-Richtung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

mit den Grenzbedingungen $c_x = c_0$ für $t = 0$ und $c_x = 0$ für $x = 0$ und für $x = d$. Die Auflösung gibt

$$c_x = \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{n=\infty} e^{-\frac{D(2n+1)^2 \pi^2}{d^2} \cdot t} \cdot \sin \frac{(2n+1)\pi x}{d} \cdot \frac{1}{2n+1} \cdot c_0 .$$

Dabei ist n eine ganzzahlige Laufzahl und c_0 die Anfangskonzentration des homogen verfärbten Kristalles. Infolge starker Konvergenz genügt für lange Diffusionszeiten t bereits das erste Glied der Reihe und dieses lautet:

$$c_x = \frac{4}{\pi} e^{-D\left(\frac{\pi}{d}\right)^2 t} \cdot \sin \frac{\pi x}{d} \cdot c_0 .$$

Logarithmierung ergibt

$$\ln \frac{c_x}{c_0} = \ln \frac{4}{\pi} - D\left(\frac{\pi}{d}\right)^2 t + \ln \sin \frac{\pi x}{d}$$

oder umgeformt die obenstehende Gl. (1).

[4]) Die Diffusionszeit muß so groß bemessen werden, daß die Maximalkonzentration in der Plattenmitte bis auf $^1/_8$ abgesunken ist. Andernfalls genügt zur Auswertung der Beobachtungen nicht die Gl. (1), sondern man muß noch höhere Glieder der Reihenentwicklung benutzen.

der Tab. 1[5]). Zwischen der elektrischen Beweglichkeit v_- und der thermischen Diffusionskonstanten D muß ein enger Zusammenhang bestehen. Er entspricht dem aus der Elektrolyse bekannten. Nur hat man sich in unserem Kristall die negativen Ionen durch die Elektronen ersetzt zu denken. Die Elektronen werden durch die positiven Ionen gebremst. Infolgedessen gilt auch hier die von Nernst aufgestellte und von C. Wagner und W. Schottky[6]) ergänzte Gleichung

$$v_- = \frac{D\, v_+}{v_+ \cdot \dfrac{k\,T}{e} - D} \,. \tag{6}$$

Darin bedeutet v_+ die Beweglichkeit der im Kristall wandernden positiven Ladungen, im Gegensatz zu v'_+, der Beweglichkeit eines einzelnen positiven Ions. Den Zusammenhang beider Größen findet man in der Anmerkung 6.

[5]) O. Stasiw, Gött. Nachr. Math.-Phys. Kl. (1933), 387; A. Smakula, Gött. Nachr. Math.-Phys. Kl. (N. F.) **1** (1934), 55.

[6]) C. Wagner, Zeitschr. f. phys. Chem. **21** (1933), 31; W. Schottky, Wiss. Veröff. Siemenskonz. **14** (1935), 10. Wagner behandelt den Fall, daß außer den gelösten dissoziierten Ionen auch das Lösungsmittel selbst merklich dissoziiert ist und der gelösten Substanz und dem Lösungsmittel eine Ionensorte gemeinsam ist. Dieser Fall liegt in den farbzentrenhaltigen Kristallen vor. So dissoziieren z. B. im KCl das Grundmaterial in K^+ und Cl^-, die Farbzentren in K^+ und Elektronen. (Dabei scheiden die Cl^--Ionen praktisch für den Leitungsmechanismus aus.)

Wagner schreibt, auf unsere Farbzentren übertragen:

$$\mathfrak{R} = \frac{n_1 \cdot n_2 \cdot \varkappa}{Ne} \cdot \frac{1}{e} \cdot \frac{d\,\mu}{d\,x} \cdot F \tag{2}$$

$$\mu = \text{const} + N\,kT \ln c \,, \tag{3}$$

$\mathfrak{R}$ = Zahl der je Sekunde durch die Flächen tretenden Farbzentren,
n_1 = Überführungszahl des Kaliumions,
n_2 = Überführungszahl des Elektrons,
$\varkappa$ = Leitfähigkeit des farbzentrenhaltigen Kristalles,
μ = chemisches Potential,
x = Diffusionsrichtung,
Ne = 96540 Amp.-Sek.; $k = 1{,}37 \cdot 10^{-23}$ Wattsec/Grad,
c = Konzentration der Farbzentren.

Gl. (2) und (3) zusammengefaßt ergeben

$$\mathfrak{R} = \frac{\dfrac{n_1}{n_2}\, v'_+ v_-}{\dfrac{n_1}{n_2}\, v'_+ + v_-} \cdot \frac{kT}{e} \cdot \frac{dc}{dx} \cdot F \,.$$

Dann nennt man $\dfrac{n_1}{n_2} \cdot v'_+$ die Beweglichkeit v_+ der gesamten im Kristall wandernden positiven Ladungen, im Gegensatz zu v'_+, der unbekannten Beweglichkeit des einzelnen K^+-Ions.

So erhält man

$$\mathfrak{R} = \frac{v_+ v_-}{v_+ + v_-} \cdot \frac{kT}{e} \cdot \frac{dc}{dx} F = D \frac{dc}{dx} F. \tag{4}$$

Somit gilt für die Diffusionskonstante D die Beziehung

$$D = \frac{v_+ v_-}{v_+ + v_-} \cdot \frac{kT}{e} \tag{5}$$

oder nach v_- aufgelöst die Gl. (6).

Die Gleichung vereinfacht sich im Grenzfall $v_+ \gg v_-$ zu

$$v_- = D \frac{e}{k\,T} \,. \tag{7}$$

(Einheiten: v in $\dfrac{\text{m/sec}}{\text{Volt/m}}$, D in m^2/sec, $k = 1{,}37 \cdot 10^{-23}$ Wattsec/Grad, T = absolute Temperatur, e = Elementarladung $= 1{,}59 \cdot 10^{-19}$ Amperesekunden.)

Große Beweglichkeiten v_+ der positiven Ladungen beseitigen die Behinderung der Elektronenwanderung durch die positiven Ionen. Sie leisten das gleiche wie das sofortige Nachrücken der Elektronen im positiven Ionengitter der Metalle.

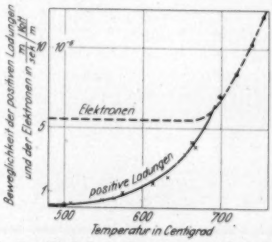


Abb. 6. Der Einfluß der Temperatur auf die Beweglichkeit der positiven Ladungen und Elektronen

Was ergibt die Anwendung der beiden Gleichungen auf die Farbzentren? Zur Beantwortung dieser Frage ist in der 4. Spalte der Tab. 1 der Quotient $A = \dfrac{\text{thermische Diffusionskonstante } D}{\text{elektrische Beweglichkeit } v}$ eingetragen worden und in der 5. Spalte der Zahlenwert $B = \dfrac{kT}{e}$. Endlich enthält die 6. Spalte den Quotienten A/B.

Bei Temperaturen oberhalb von 700° ist A/B innerhalb der Versuchsfehler = 1. Folglich gilt bei hohen Temperaturen die Gl. (7). Die Beweglichkeit v_+ der positiven Ladungen ist groß gegen die der Elektronen und daher werden die Elektronen nicht mehr durch die positiven Ionenpartner behindert. Ihre Beweglichkeit v_- wird bei hohen Temperaturen lediglich durch ihre Verweilzeit in der Farbzentrenbindung bestimmt. Bei tiefen Temperaturen ändert sich das Bild. Der Quotient A/B sinkt mit sinkender Temperatur bis zu einem Werte von 0,03 bei 500°. Damit geraten wir in den Anwendungsbereich der Gl. (6), d. h. bei tiefen Temperaturen wird das Vorrücken der Elektronen nicht nur durch die Verweilzeit in der Farbzentrenbindung bestimmt, sondern außerdem durch das langsame Nachrücken der positiven Ladungen. Durch Einsetzen der Zahlenwerte aus den Spalten 2, 3 und 5 in die Gl. (6) kann man die Beweglichkeit v_+

der positiven Ladungen berechnen. Ich habe die so bestimmten Zahlenwerte graphisch in Abb. 6 dargestellt. Dieses Schaubild enthält also die Antwort auf die Fragen, die der 2. Teil dieses Vortrages gestellt hatte.

Zusammenfassung

Im 1. Teil werden die thermischen Diffusionskonstanten der Farbzentren in KCl experimentell bestimmt. Die Ergebnisse finden sich in den beiden ersten Vertikalspalten der Tab. 1. Im 2. Teil werden aus diesen Diffusionskonstanten und den schon früher gemessenen Beweglichkeiten v der Farbzentren im elektrischen Felde die Beweglichkeiten der positiven Ladungen in den Kristallen berechnet. Das Ergebnis ist: Oberhalb von 700° bewegen sich die Elektronen im Kristall nicht schneller als die positiven Ladungen. Eine Behinderung der Elektronen durch die positiven Ladungen findet daher nur unterhalb von 700° statt.

(Eingegangen am 4. Oktober 1935)

Elektrizitätsleitung in Schmelzen von Alkalisalzen mit einem stöchiometrischen Überschuß von Alkalimetall

Von E. Mollwo, Göttingen

Inhalt: Fragestellung. — Optisches Verhalten eines stöchiometrischen Alkaliüberschusses in der Schmelze. — Einfluß des gelösten Metallüberschusses auf die elektrische Leitfähigkeit der Schmelze. — Zusammenfassung.

Fragestellung

Nach den vorangegangenen Vorträgen wird das optische und elektrische Verhalten der Alkalihalogenidkristalle durch einen stöchiometrischen Metallüberschuß in entscheidender Weise beeinflußt. Man findet als sinnfälligste Erscheinung die Farbzentren und ihre sichtbare Wanderung im elektrischen Felde. Welche Rolle spielt ein stöchiometrischer Metallüberschuß, wenn man vom Kristall zur Schmelze übergeht?

Optisches Verhalten eines stöchiometrischen Alkaliüberschusses in der Schmelze

In optischer Beziehung ist die Frage rasch beantwortet. In den Kristallen wird die Frequenz ν der Farbzentrenbande wesentlich durch die Gitterkonstante d des Kristalles bestimmt. Es gilt

$$\nu \cdot d^2 = \text{const} = 5{,}02 \cdot 10^{-5}\ \text{Sek.}^{-1} \cdot \text{m}^2 .$$

In der Schmelze hingegen hängt die Frequenz der Bande praktisch nur von der Natur des Kationenmetalles ab. Die Banden sind noch breiter als die F-Banden und ihre Frequenz ist um 25 v. H. niedriger als die der Resonanzlinien des betreffenden Metalles. Der optische Befund spricht entschieden für eine Lösung des stöchiometrischen Metallüberschusses in Form neutraler Atome.

Einfluß des gelösten Metallüberschusses auf die elektrische Leitfähigkeit der Schmelze

Schwieriger ist die Frage nach dem elektrischen Verhalten zu beantworten. Man sieht die bunten Wolken des gelösten Metalles nicht im elektrischen Felde wandern, sondern sich nur in den kaum vermeidbaren Konvektionsströmen bewegen. Doch spricht diese Beobachtung aus zwei Gründen nicht eindeutig gegen eine Bewegung der Elektronen im elektrischen Felde. Erstens kann man in der Schmelze nicht leicht über Feldstärken von etwa 1 Volt/cm hinausgehen, und bei diesen Feldstärken würden selbst die schnellsten in Kristallen bekannten Farbzentren nur um 5 mm in 10 Sek. vorrücken. Zweitens aber könnten die Elektronen nach ihrer ersten Dissoziation ohne abermalige Anlagerung bis zur Anode durchlaufen und so unsichtbar bleiben. Aus den beiden Gründen kann eine Beteiligung der

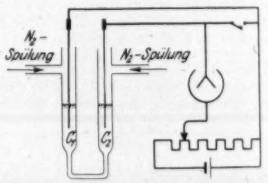


Abb. 1. Versuchsanordnung

Elektronen an der Stromleitung nur aus Messungen der Leitfähigkeit mit und ohne Metallzusatz festgestellt werden. Die direkte Messung der Leitfähigkeit nach einer der üblichen Wechselstrommethoden gab schwankende und unsichere Änderungen des Widerstandes. Der Grund hierfür wurde bald gefunden. Zwischen beiden Elektroden traten Spannungen auf sobald die Konzentrationen des gelösten Metalles an beiden Elektroden nicht die gleichen waren. Diese anfänglich als Fehlerquelle störende Erscheinung habe ich dann bei Fortführung der Versuche dazu benutzt, um mit ihrer Hilfe nach einem Anteil der Elektronenleitfähigkeit an der Gesamtleitfähigkeit zu suchen.

Das Verfahren wird an Hand der Abb. 1 erläutert. Sie zeigt ein U-förmiges Glasrohr zur Aufnahme der Schmelze und zwei gleiche Metallelektroden, Pt bzw. Ni, in Verbindung mit einem Saiten-

voltmeter (1 Skalenteil 0,02 Volt). In beiden Schenkeln wird Alkalimetall gelöst, links mit der Konzentration c_1, rechts mit der Konzentration c_2. Dadurch beladen sich beide Elektroden mit Alkalimetall und zwischen ihnen entsteht die Spannung

$$E = -\frac{1+\frac{c_2 e v_-}{\varkappa_0}}{1+\frac{c_1 e v_-}{\varkappa_0}} \frac{k T}{n e} \ln \frac{c_1}{c_2}, \qquad (1)$$

e = Zahl der Metallatome im Kubikzentimeter, v_- = Beweglichkeit der Elektronen in $\frac{\text{m}}{\text{Sek.}} \Big/ \frac{\text{Volt}}{\text{m}}$, $\varkappa_0$ = Leitfähigkeit der reinen Salzschmelze, k = Boltzmannkonstante = $1{,}37 \cdot 10^{-23}$ Wattsek./Grad, T = absolute Temperatur, n = Wertigkeit, e = Elementarladung = $1{,}59 \cdot 10^{-19}$ Amp.-Sek.

Die beobachtete Spannung hängt also wesentlich von der Elektronenleitfähigkeit $e \cdot e \cdot v_- = \varkappa_{El}$ ab.

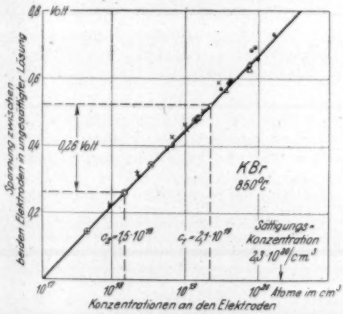


Abb. 2. Spannung zwischen den Elektroden in Kaliumlösungen verschiedener Konzentration.
Die gleichgezeichneten Meßpunkte gehören zu einer Meßreihe. Ein umhüllender Kreis deutet die niedrigste Konzentration einer Meßreihe an

Ist sie Null und die Wertigkeit $n = 1$, d. h. die Lösung atomar, so muß der Zusammenhang zwischen Spannung und Konzentrationsverhältnis in den graphischen Darstellungen der Abb. 2—5 durch die ausgezogenen geraden Linien wiedergegeben werden. In Abb. 2 ist die Spannung zwischen beiden Elektroden gemessen worden, wenn sich beide Elektroden in ungesättigten Lösungen befinden. In dem durch Pfeile gekennzeichneten Beispiel waren die Konzentrationen $2{,}1 \cdot 10^{19}$ bzw. $1{,}5 \cdot 10^{18}$ Atome/cm³. Die beobachtete Spannung betrug 0,26 Volt.

In Abb. 3 hingegen befindet sich die eine Elektrode in gesättigter Lösung, die andere in ungesättigter. Die Sättigungskonzentration ist erreicht, wenn zwischen beiden Elektroden keine Spannung auftritt. So findet man für KBr als Sättigungskonzentration $c_S = 2{,}3 \cdot 10^{20}$ Atome/cm³. Die Abb. 4 und 5 geben entsprechende Messungen an Schmelzen von NaBr. Hier findet man als Sättigungskonzentration $c_S = 7{,}4 \cdot 10^{19}$ Atome/cm³. Die Gesamtheit

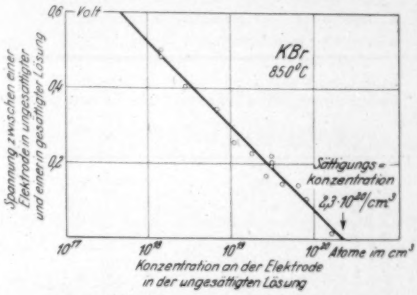


Abb. 3. Spannung zwischen den Elektroden, von denen sich die eine in gesättigter Kaliumlösung befindet

aller Meßpunkte in den Abb. 2—5 spricht eindeutig gegen eine merkliche Mitwirkung der Elektronenleitung an der Gesamtleitung. Man kann aus den Messungen einen oberen Grenzwert für die allenfalls

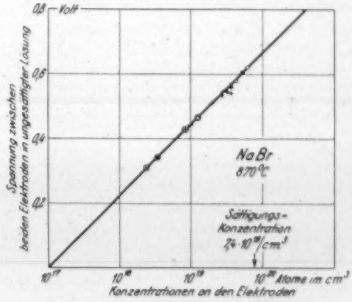


Abb. 4. Spannung zwischen den Elektroden in Natriumlösungen verschiedener Konzentration.
Die gleichgezeichneten Meßpunkte gehören zu einer Meßreihe. Ein umhüllender Kreis deutet die niedrigste Konzentration einer Meßreihe an

möglichen Elektronenbeweglichkeiten angeben. Es würde sein für

$$\text{KBr} \quad v_- < 5 \cdot 10^{-7} \frac{\text{m}}{\text{Sek.}} \Big/ \frac{\text{Volt}}{\text{m}},$$

$$\text{NaBr} \quad v_- < 30 \cdot 10^{-7} \quad \text{„} \quad \text{„}.$$

Extrapoliert man die Beweglichkeiten der Farbzentren über den Kristallschmelzpunkt hinaus auf

die Beobachtungstemperatur 850 bzw. 870°, so hätte man Beweglichkeiten von $28 \cdot 10^{-3}$ (KBr) bzw. $190 \cdot 10^{-7}$ $\frac{\text{m}}{\text{Sek.}} / \frac{\text{Volt}}{\text{m}}$ (NaBr) zu erwarten. Mit diesen Beweglichkeiten müßten die geraden Linien in Abb. 3 und 5 statt einer Neigung von 45° eine solche von 32,5 bzw. 30,7° besitzen.

Nach diesen elektrischen Messungen fehlt also in der Schmelze der Alkalihalogenidsalze die zeitweilige Dissoziation der gelösten Metallatome in

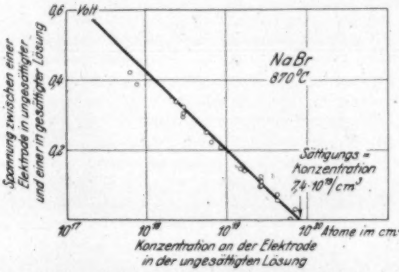


Abb. 5. Spannung zwischen den Elektroden, von denen sich die eine in gesättigter Natriumlösung befindet

Ionen und Elektronen, bzw. eine getrennte Wanderung dieser beiden Bestandteile. Dies Ergebnis kann kaum befremden. In Kristallen vermag diese Dissoziation die zur thermischen Gleichverteilung führenden Diffusionsvorgänge zu erleichtern, obwohl die Aufspaltung der Farbzentren einen Energiebetrag von etwa 1 Volt erfordert. In der Schmelze hingegen ist die Dissoziation des Grundmateriales um rund 4 Zehnerpotenzen größer als im Kristall. Hier kann die Einstellung des statistischen Gleichgewichts auch ohne Mitwirkung einer Elektronendiffusion rasch erfolgen. Unabhängig von dieser Deutung bleibt das experimentelle Ergebnis dieser Arbeit. Es lautet in kurzer

Zusammenfassung

Stöchiometrisch überschüssiges Alkalimetall löst sich in den Schmelzen seiner Halogensalze bis zu etwa 1 Volumenprozent in Form neutraler Atome. Eine Elektronenleitfähigkeit ließ sich nicht nachweisen. Auf gleiche Zahl überschüssiger Metallatome bezogen ist sie mindestens um die Hälfte kleiner als im festen Kristall am Schmelzpunkt.

(Eingegangen am 4. Oktober 1935)

Bildung von Gegenspannungen in festen Ionenleitern

Von Adolf Smekal, Halle a. d. Saale

Aus dem Institut für theoretische Physik der Martin-Luther-Universität, Halle a. d. Saale

Inhalt: Einleitung. — I. Experimentelle Grundlagen. A. Allgemeines. 1. Universalität der Gegenspannungsbildung. 2. Zeitgesetze des Ladungs- und des Gegenstromes. 3. Leitvermögen und Gegenspannung. 4. Temperaturgesetze der dielektrischen Anomalien. 5. Strukturempfindlichkeit der dielektrischen Anomalien. — B. Messungen an Salzkristallen. — II. Theoretische Deutung. 1. Maxwell-Wagnersche Theorie: Dielektrisch inhomogener Kristall. 2. Jaffésche Theorie: Ionen mit Entladungsbehinderung. 3. Störleitungstheorie des strukturell inhomogenen Kristalls: Ionen mit Wanderungsbehinderung. 4. Leitungsanomalien und Fehlbaubeschaffenheit. 5. Störleitung und Gitterleitung. — Zusammenfassung.

Einleitung

Die zeitliche Abnahme der Gleichstromleitvermögen nichtmetallischer Festkörper durch „Gegenspannungs"bildung unter Entstehung von „Rückstandsladungen" zählte ursprünglich ganz allgemein zu den „dielektrischen Anomalien" der Isolierstoffe. Die wechselseitige Bedingtheit aller dieser „Anomalien" ist bekanntlich durch v. Schweidler klargestellt worden. K. W. Wagner hat dafür eine allgemeine phänomenologische Theorie entwickelt, die das Maxwellsche Modell des „geschichteten" Dielektrikums auf beliebige dielektrisch inhomogene Dielektrika verallgemeinert. Die Folgerungen dieser Theorie konnten an den sehr wohl als Mischkörper aufzufassenden Isolierstoffen der Technik durch die Erfahrung vollkommen bestätigt werden. Die ausschließliche Verknüpfung dielektrischer Anomalien mit Leitungsvorgängen, die von den neueren Untersuchungen an isolierenden Einkristallen vertreten wird, würde, wenn die Wagnersche Theorie auch hier anwendbar sein sollte, nur als eine mögliche, keineswegs aber als unumgängliche Deutung der phänomenologischen Zusammenhänge aufzufassen sein. In der Tat hat ja etwa die „anomale" Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante sowohl unter der Annahme von dielektrischen Inhomogenitäten, als auch von Dipoleffekten oder von Leitungsvorgängen begründet werden können. Andererseits dürfte von vornherein klar sein, daß den dielektrischen „Anomalien" in jedem Einzelfalle bestimmte Vorgänge zugrundeliegen und daß erst die Ermittlung dieser wirklichen Sachverhalte eine befriedigende Lösung der „Anomalie"-Probleme der Dielektrika anbahnen kann.

Zur Vereinfachung dieser Aufgabe beschränken wir uns im folgenden auf praktisch rein ionenleitende Festkörper ohne Dipolbausteine. Es wird sich zeigen, daß die Annahme dielektrischer Inhomogenitäten bei dieser Stoffgruppe zu Wider-

sprüchen mit der Erfahrung führt, so daß die dielektrischen Anomalien hier im einfachsten Falle tatsächlich allein als Folgen reiner Leitungsvorgänge anzusprechen sind.

I. Experimentelle Grundlagen

A. Allgemeines

Die bisherigen Ergebnisse der Untersuchungen über die zeitliche Abnahme von Gleichstromleitvermögen und über Gegenspannungsbildung können, soweit hier benötigt, in folgender Weise zusammengefaßt werden.

1. Universalität der Gegenspannungsbildung

Bei ausreichender Temperaturerniedrigung sind „anomale" zeitabhängige „Ladungs"ströme oder Gegenspannungsbildung bei allen daraufhin geprüften festen Ionenleitern nachgewiesen, so daß die genannten „Anomalien" eine allgemeine Eigenschaft dieser Stoffe darstellen.

2. Zeitgesetze des Ladungs- und des Gegenstromes

Die Stromstärke I sinkt mit der Zeit t von einem unbeobachtbaren Einsatzwerte I_0 asymptotisch zum konstanten „Dauerstrom" I_d ab, sofern der Ionenleiter überhaupt ein elektrisch stationäres Leitvermögen besitzt:

$$I(t) = I_d + I_l(t) = I_d + (I_0 - I_d)\cdot\varphi(t). \quad (1)$$

Für die monoton abnehmende Zeitfunktion $\varphi(t)$ ist $\varphi(0) = 1$, $\varphi(\infty) = 0$, ferner gelte die Endlichkeit des Dauerwertes

$$Q_d = Q(\infty) \quad (2)$$

der durch den anomalen Ladungsstrom I_l gebildeten Rückstandsladung

$$Q(t) = \int_0^t I_l(t)\cdot dt = (I_0 - I_d)\int_0^t \varphi(t)\cdot dt. \quad (3)$$

Nach Kurzschluß eines Ionenleiters mit ausgebildeter Rückstandsladung Q_d fließt ein dem Ladungsstrom entgegengesetzt gerichteter Entladungs- oder „Gegen"strom $I_g(t')$, wobei im einfachsten Falle

$$I_g(t') = -I_l(t') = -(I_0 - I_d)\cdot\varphi(t') \quad (1a)$$

ist und die freiwerdende Ladung

$$Q'(t') = \left|\int_0^{t'} I_g(t')\cdot dt'\right| = Q(t') \quad (3a)$$

schließlich mit der gesamten Rückstandsladung Q_d identisch wird. Wie noch in anderem Zusammenhange genauer belegt wird (Abb. 5), besteht für die Zeitfunktion $\varphi(t)$ keine allgemeine Gesetzmäßigkeit. Andererseits kann $\varphi(t)$ durch die eindeutige Reihendarstellung

$$\varphi(t) = \sum_\lambda \varphi_\lambda \cdot e^{-t/\tau_\lambda} \quad (4)$$

(mit $\sum_\lambda \varphi_\lambda = 1$) wenigstens grundsätzlich auf eine Folge von positiven Stoffkonstanten φ_λ, τ_λ zurückgeführt werden. Die maximale Rückstandsladung Q_d ergibt sich dann nach (2), (3) und (3a) zu

$$Q_d = (I_0 - I_d)\sum_\lambda \varphi_\lambda \tau_\lambda. \quad (5)$$

3. Leitvermögen und Gegenspannung

Durch Division mit der äußeren Spannung V zu den Leitvermögen k übergehend, folgt aus (1)

$$k(t) = \frac{I_d}{V} + \frac{(I_0 - I_d)}{V}\cdot\varphi(t) = k_d + k_p\cdot\varphi(t). \quad (6)$$

Für das „Einsatzleitvermögen" $k_0 \equiv k(0)$ ergibt sich damit eine Zerlegbarkeit in zwei Summanden: das „Dauerleitvermögen" k_d

$$k_d = \frac{I_d}{V}, \quad (7)$$

und den Leitfähigkeitsanteil k_p der elektrolytischen Polarisationserscheinungen

$$k_p = \frac{I_0 - I_d}{V}, \quad (8)$$

der etwa als „Polarisierleitvermögen" bezeichnet werden kann. Nach (1a) stellt k_p zugleich das Anfangsleitvermögen des Gegenstromes $I_g = -I_l$ dar. — Die dem Anfangswert des Gegenstromes entsprechende „Gegenspannung" P_d kann durch Kompensation bestimmt werden[1]; der „Dauerstrom" I_d wird demnach durch die Spannungsdifferenz $V - P_d$ unterhalten, so daß das „wahre" Leitvermögen k_w des Dielektrikums durch

$$k_w = \frac{I_d}{V - P_d} \quad (9)$$

definiert werden kann. Hieraus und aus (7) folgt

$$k_w - k_d = \frac{k_w\cdot P_d}{V}. \quad (10)$$

Die Gleichsetzung

$$k_w = k_0 \equiv k(0) \quad (11)$$

erscheint nur dann gerechtfertigt, wenn die Zeitfunktion $\varphi(t)$, wie in (1) und (1a) vorausgesetzt, für Ladungs- und Gegenstrom übereinstimmt, was sich durch Messungen von $Q(t)$ u. $Q'(t')$ insbesondere für kurze Zeiten t, t' überprüfen läßt[2]. Dann

[1]) O. Beran u. F. Quittner, Zeitschr. f. Phys. **84** (1930), 760 (NaCl, KCl).

[2]) Diesbezügliche Versuche von H. Korn an natürlichen Steinsalzkristallen haben auch ergeben, daß der erstmalige Einsatzstrom hier keinerlei Fremdionen von nachweisbarer Anzahl aus dem Kristall irreversibel entfernt.

gilt auch

$$k_w = \frac{I_0 - I_d}{P_d} = k_p \cdot \frac{V}{P_d} \qquad (9a)$$

und man erhält

$$k_w = k_d + k_p \,. \qquad (12)$$

Während k_w, k_d, P_d für geringe Feldstärken konstante Größen darstellen (Ohmsches bzw. Superpositionsgesetz), ist für hohe Felder ein exponentielles Anwachsen mit der Feldstärke gefunden worden[1]) (Poolesches Gesetz).

4. Temperaturgesetze der dielektrischen Anomalien

Die Temperaturabhängigkeit des wahren und des Dauer-Leitvermögens ist für alle bisher näher untersuchten kristallisierten Ionenleiter von der gleichen allgemeinen Beschaffenheit. Die Logarithmen der Leitvermögen, aufgetragen über den reziproken absoluten Temperaturen T, zeigen den in Abb. 1 dargestellten Verlauf. Im Temperaturbereiche starker Temperaturabhängigkeit (II) ist stets $k_w = k_d$, so daß hier keine Gegenspannungen auftreten. Die Gegenspannungsbildung setzt vielfach erst im Bereiche geringerer Temperaturabhängigkeit (I) ein, wobei die wahre Leitfähigkeit k_w innerhalb des Gegenspannungsgebietes mit der geradlinig-logarithmischen Fortsetzung des Verlaufes im gegenspannungsfreien Temperaturbereich zusammenfällt. Es gilt demnach

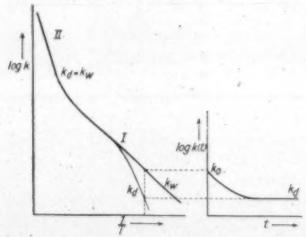


Abb. 1. Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Leitvermögen k von kristallisierten Ionenleitern. I = „Tieftemperaturgebiet", II = „Hochtemperaturgebiet", k_d = Dauerleitvermögen, k_w = wahres Leitvermögen. Die Nebenfigur zeigt den zeitlichen Abfall der Leitfähigkeit bei einer Meßtemperatur aus dem Gegenspannungsgebiet ($k_w \neq k_d$)

$$k_w = A_1 \cdot e^{-E_1/T} + \ldots \,, \qquad (13)$$

wobei die nichtangeschriebenen höheren Formelglieder für die Erörterung der Leitungsanomalien außer Betracht bleiben können[3]). Wegen des asymptotischen Zusammenfallens von k_w und k_d im gegenspannungsfreien Gebiete I kann ein Gesetz von der Form (13) für k_d nicht gelten. Die Temperaturabhängigkeit des „Polarisierleitvermögens" k_p ist wegen

$$k_p = k_w \cdot \frac{P_d}{V} \qquad (14)$$

nach (9a) durch den Temperaturgang von P_d/V bestimmt, dessen Verlauf aus Abb. 6 zu entnehmen ist. Die Beziehungen zwischen k_w, k_d und k_p sind im einzelnen aus dem in Abb. 2 gegebenen Beispiele ersichtlich, aus dem überdies hervorgeht, daß auch k_p keinem Exponentialgesetze folgt; ob k_p im „makroskopisch" gegenspannungsfreien Temperaturbereich zu einem neben dem rasch wachsenden k_w belanglosen Sättigungswert ansteigt oder jenseits eines ebenso belanglosen Höchstwertes auf Null abfällt — letzteres darf als wahrscheinlicher gelten — ist zur Zeit durch Messungen unentscheidbar.

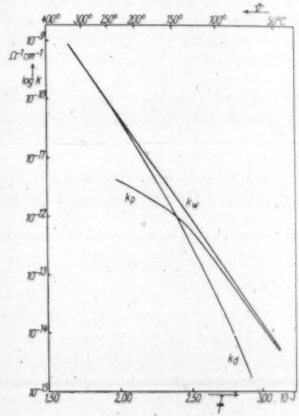


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit des wahren Leitvermögens k_w, der Dauerleitfähigkeit k_d und des Polarisierleitvermögens k_p eines natürlichen Steinsalzkristalles aus Staßfurt, der bei 700° durch 10 Std. getempert worden ist (Messungen von M. Kassel)

Von der Zeitfunktion der Ladungs- und Gegenströme

$$\varphi(t) = \sum_\lambda \varphi_\lambda \cdot e^{-t/\tau_\lambda} \,, \qquad (4)$$

kann allgemein ausgesagt werden, daß die Zeitkonstanten τ_λ mit der Temperatur monoton abfallen; über die durch die Bedingung $\sum_\lambda \varphi_\lambda = 1$ miteinander verknüpften Intensitätskonstanten scheinen die verfügbaren Messungsergebnisse noch keine bestimmten Folgerungen zuzulassen. Das Verhalten der Zeitkonstanten τ_λ beeinflußt wegen (3) und (3a) auch die Temperaturabhängigkeit der

[3]) Vgl. Phys. Zeitschr. **31** (1930), 809; Hdb. d. Phys. **24**/2 (1933), 2. Aufl., Kap. 5: Strukturempfindliche Eigenschaften der Kristalle; Ziff. 18.

Rückstandsladung Q, was mit diesbezüglichen Beobachtungen an zeitlich in bestimmter Weise ausgesonderten Bruchteilen der Rückstandsladung[4]) übereinstimmt. Nach (5) und (8) kann für den Dauerwert Q_d der Rückstandsladung im Geltungsbereich des Superpositionsgesetzes geschrieben werden

$$Q_d = V \cdot k_p \cdot \sum_i \varphi_i \, \tau_i ; \qquad (15)$$

da die τ_i bei Annäherung an das gegenspannungsfreie Temperaturgebiet stark abfallen, ist hier eine Abnahme von Q_d mit steigender

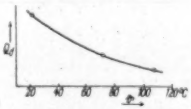


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit des Dauerwertes der Rückstandsladung Q_d eines natürlichen Steinsalzkristalles aus Staßfurt (Messungen von H. Korn)

Temperatur vorauszusehen, wie die hierzu angestellte, in Abb. 3 wiedergegebene Meßreihe[5]) bestätigt hat.

5. Strukturempfindlichkeit der dielektrischen Anomalien

Im Gegensatz zu den „strukturunabhängigen" Leitvermögen der kristallisierten Dielektrika im „Hochtemperaturgebiet" II der Darstellung von Abb. 1 sind sämtliche im „Tieftemperaturgebiet" I beobachtbaren Leitungsvorgänge „strukturempfindlich", d. h. abhängig von Kristallzustand, Korngröße, chemischer Reinheit, mechanischer und thermischer Vorgeschichte. Strukturunempfindliche „Gitterleitung" der Stoffe im Hochtemperaturgebiete und Gegenspannungsbildung schließen demnach einander aus[3]); die Anomalien der kristallisierten Stoffe sind somit rein empirisch „Störleitungs"erscheinungen. Bei merklich unreinen Stoffen kann diese Störleitung als „Fremdleitung" überwiegend durch Beimengungen bedingt sein; ausreichend gereinigte Stoffe besitzen auch im Störleitungsgebiete „Eigenleitung", wie durch Überführungsmessungen im gegenspannungsfreien Störleitungsbereich für mehrere Beispiele (AgCl, AgBr, NaCl, KCl) gesichert ist. Kennzeichnend für Fremdleiter ist ein mit der Gegenspannungsbildung zugleich auftretender ungleichmäßiger Spannungsabfall an einer oder an beiden Elektroden (Abb. 4a und b), der mit zunehmender chemischer Reinheit an Steilheit einbüßt (Kalkspat, Eis). Für reinere Stoffe ist auch bei voll ausgebildeter Gegenspannung bzw. Rückstandsladung ein merklich linearer Spannungsabfall (± 5 v. H.) nachgewiesen (Abbildung 4c)[6]).

Die Störleitungsnatur der Anomalien kommt darin zum Ausdruck, daß alle ihre „Konstanten" bzw. Temperaturfunktionen empirisch innerhalb

Abb. 4. Spannungsabfall über die Kristalldicke D bei ausgebildeter Gegenspannung.
a) Quarztyp, b) Kalkspattyp, c) Steinsalztyp (Eigenleitung)

weiter Grenzen schwankende Werte annehmen. Wegen der verschiedenen chemischen Reinheit ist das für Fremdleiter weniger auffallend als bei Vorhandensein von Stör-Eigenleitung. Gleichwohl kann auch hier z. B. die Konstante A_1 im Temperaturgesetz (13) des wahren Leitvermögens k_w um mehrere

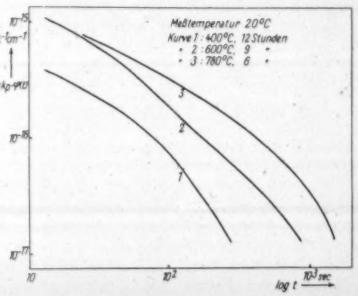


Abb. 5. Zeitlicher Abfall des Polarisierleitvermögens eines Staßfurter Steinsalzkristalls. Strukturempfindlichkeit infolge verschiedener Wärmebehandlung (Messungen von M. Kassel)

Größenordnungen verschieden gefunden werden, dagegen sind für E_1 viel geringere Unterschiede festgestellt[7]). Sehr bedeutende Verschiedenheiten zeigen auch die Temperaturfunktionen τ_i in der Zeitfunktion $\varphi(t)$ in (4), ebenso die Größen k_d, k_p, P_d/V und ihre Temperaturabhängigkeiten. Ein Beispiel für den Einfluß verschiedener Wärmebehandlung auf den zeitlichen Abfall $k_p \cdot \varphi(t)$ des Polarisierleitvermögens zeigt Abb. 5[8]) und in ähn-

[4]) H. Saegusa, Sc. Rep. Sendai **14** (1925), 319, 335.
[5]) Unveröffentlichte Versuche von H. Korn an natürlichen Steinsalzkristallen.
[6]) D. v. Seelen, Zeitschr. f. Phys. **29** (1924), 125; J. Gingold, Zeitschr. f. Phys. **50** (1928), 633; F. Quittner, Zeitschr. f. Phys. **56** (1929), 597 (Steinsalz); G. Oplatka, Diss. Zürich (1934) (Eis).
[7]) Vgl. M. Kassel, Zeitschr. f. Phys. **90** (1934), 287.
[8]) M. Kassel, Diss. Halle (1934).

licher Weise Abb. 6 an der Temperaturabhängigkeit des Dauerwertes P_d der Gegenspannungen[7]).

B. Messungen an Salzkristallen

Im vorstehenden sind zur Gewinnung eines möglichst umfassenden Bildes die bisherigen Ergebnisse an den verschiedenartigsten kristallisierten Dielektriken herangezogen worden, bei denen das Ohmsche bzw. das Superpositionsgesetz für nicht zu hohe Feldstärken erfüllt ist. Von der letzteren Einschränkung abgesehen, wird man daraufhin mit der allgemeinen Gültigkeit der zusammengestellten Gesetzmäßigkeiten rechnen dürfen. Da die Sicherstellung sämtlicher angeführten Gesetze an ein und demselben Stoff bisher nur für Salzkristalle

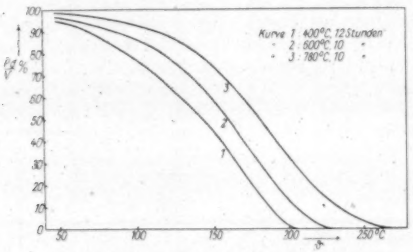


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit des Dauerwertes der Gegenspannung P_d in v. H. der angelegten Spannung V für niedrige Feldstärken. Strukturempfindlichkeit infolge zunehmender Wärmebehandlung (Messungen von M. Kassel)

erfolgt ist, mögen jedoch die folgenden Betrachtungen im wesentlichen für die „Anomalien" des Steinsalzes besprochen werden.

Die Bedeutung der hier durch neuere Untersuchungen zum älteren Inventar von Anomaliegesetzen [(1) bis (12)] hinzutretenden Aussagen erblicken wir insbesondere in folgendem:

a) Die gegenspannungsfreie Störleitung des Steinsalzes ist durch Überführungsmessungen von den verschiedensten Seiten übereinstimmend[9]) als praktisch reine Kationenleitung erkannt, somit als Eigenleitung.

b) Das wahre Leitvermögen k_w dieser Störleitung gehorcht sowohl nach Gegenspannungs-[1]) wie nach „Einsatzstrom"-Messungen[10]) dem gleichen einfachen van't-Hoff-Gesetze (13) der Unipolarleitung wie im gegenspannungsfreien Störleitbereich. Im gegenspannungsbildenden Störleitgebiet wandern somit Natriumionen der gleichen Art wie im gegenspannungsfreien Bereich.

c) Ein nur vom Kristallzustand und von der Temperatur abhängiger Bruchteil dieser Natriumionen vermag bis zur Kathode zu wandern und erzeugt so das Dauerleitvermögen k_d; das Polarisierleitvermögen k_p beruht auf den gleichartigen restlichen Eigenleitungsionen.

d) Die räumliche Verteilung der Gegenspannungen ist makroskopisch jederzeit merklich homogen (Abb. 4c)[6]). Jedes „makroskopische Volumenelement" liefert bei gegebener Temperatur und gegebenem makroskopisch homogenem Kristallzustand praktisch gleiche Beiträge zum Ladungs- und Entladungsvorgang und zum Dauerwert der Rückstandsladung.

e) Die Rückstandsladung Q_d besitzt keinen temperaturunabhängigen Sättigungswert (Abb. 3)[5]).

Um das bedeutende Ausmaß der „Strukturempfindlichkeit" der Anomalien des Steinsalzes (Abb. 5 und 6) noch weiter zu kennzeichnen, sei erwähnt, daß die Gegenspannungsbildung bei zahlreichen Kristallen, insbesondere Schmelzflußkristallen bereits oberhalb 400° einsetzt[7, 8]), daß aber auch ein Exemplar gemessen wurde, das, durch ungewöhnlich hohes Störleitvermögen gekennzeichnet, noch bei 60° weder Stromabfall noch dielektrische Verluste zeigte[11]). Die jeweilige Höhe des Leitvermögens ist, wie zahlreiche Beispiele belegt haben, für die Temperaturlage beginnender Gegenspannungsbildung jedoch nicht ausschlaggebend. Zunehmende Beeinträchtigung des Kristallbaues durch intensive Wärmebehandlung verschiebt diese Temperaturgrenze nach oben hin (Abb. 6) und verlangsamt den Eintritt des Dauerzustandes der Gegenspannungen (Abb. 5). Ähnliche Schlüsse ergeben sich aus dem Verhalten vielkristalliner Proben, die unter verschiedenen Preßdrucken hergestellt sind[12]).

II. Theoretische Deutung

1. Maxwell-Wagnersche Theorie: dielektrisch inhomogener Kristall

Wenn man mit Wagner voraussetzt, daß die reine leitfähigkeitsisotrope Kristallsubstanz mit dem gegenspannungsfreien Leitvermögen k_1 Kügelchen einer dielektrisch verschiedenen Beimengung mit der gleichfalls gegenspannungsfreien Leitfähigkeit k_2 in der Gesamtkonzentration $c \ll 1$ enthält, so ergibt sich für das Dauerleitvermögen k_d dieses dielektrisch inhomogenen Kristalls

$$k_d = k_1 \left[1 - 3\,c \cdot \frac{k_1 - k_2}{2\,k_1 + k_2} \right] \quad (13).$$

[9]) Messungen von D. v. Seelen, C. Tubandt, H. Reinhold u. G. Liebold, A. Joffé u. B. D. Tasulakhoff.

[10]) Vgl. etwa B. Hochberg u. A. Walther [Zeitschr. f. Phys. **64** (1930), 392]. Dieses Zitat soll allerdings nicht den Eindruck erwecken, als würden wir dadurch die grundsätzlichen Bedenken gegen Einsatzstrommessungen als beseitigt ansehen, wenngleich der in Anmerkung 2 genannte Befund eine etwas günstigere Sachlage geschaffen hat.

[11]) N. Bogoroditzky u. W. Malyschew, Arch. f. Elektrotechn. **28** (1934), 644.

[12]) J. Gingold, Zeitschr. f. Phys. **50** (1928), 633.

[13]) K. W. Wagner, Arch. f. Elektrotechn. **2** (1914), 371.

Als wahres Leitvermögen wäre hierbei das Einsatzleitvermögen $k_0 = k_1$ anzusehen; die Zeitfunktion $\varphi(t)$ wird durch ein einziges Exponentialglied von (4) dargestellt. Für die Gegenspannungsbildung erhält man aus (14) und (12)

$$\frac{P_d}{V} = 3c\,\frac{1 - \frac{k_2}{k_1}}{2 + \frac{k_2}{k_1}};$$

da offenbar $0 < \frac{k_2}{k_1} \leqq 1$ gefordert werden muß, sollte P_d/V die Größenordnung $c \ll 1$ niemals übertreffen können, was mit den Tatsachen (Abb. 6) unvereinbar ist. Es liegt auf der Hand, daß an diesem Widerspruch durch Hinzunahme beliebiger weiterer Beimengungsarten nichts geändert werden kann. Weitere Schwierigkeiten ergeben sich aus der Unmöglichkeit einer Erklärung für die Feldstärkenabhängigkeit von k_w, k_d, P_d/V, die aus obiger Formel für k_d unmittelbar ersichtlich ist[14]), sowie aus der Strukturempfindlichkeit dieser Größen bei mechanischer[15]) und thermischer Vorbehandlung.

2. Jaffésche Theorie: Ionen mit Entladungsbehinderung

Mit der Unanwendbarkeit der Theorie der dielektrisch inhomogenen Stoffe auf kristallisierte Ionenleiter wird beim Fehlen von Dipolbausteinen der Übergang zu einer Leitungstheorie der Anomalien notwendig. In der Tat beruht der Ausgangspunkt einer sehr eingehend durchgearbeiteten Theorie von Jaffé auf dem Hinweis, daß die Entstehung der makroskopisch inhomogen verteilten Gegenspannungen von unreinen Kristallen (Abb. 4a und b) gleichfalls mit dielektrischen Inhomogenitäten unverträglich ist und eine Leitungstheorie erforderlich macht. Die Annahmen der Jafféschen Theorie[16]) sind von vornherein auf diese Erscheinungen der Verunreinigungsleiter zugeschnitten. Das Polarisierleitvermögen wird „Ionen erster Art" zugeschrieben, die zwar zur Elektrode wandern, daselbst jedoch nicht entladen werden können, so daß dort eine makroskopische Ionenstauung zustandekommt; das Dauerleitvermögen wird durch andersbeschaffene „Ionen zweiter Art" besorgt. Beide Ionenarten sollen sich im Kristallgitter frei bewegen können.

Wenn die Ionen erster Art als Bestandteile von Beimengungen aufzufassen sind, so ist hier dem Störleitungscharakter der Anomalien insofern Rechnung getragen, daß die Störstellen als Quellen dieser Ionen wirkend sind; wesentlich ist aber nur der die Entladungsbehinderung an der Elektrode bedingende Qualitätsunterschied gegen die Ionen zweiter Art. Beim Fehlen der Fremdionen (Ionen erster Art) treten im Jaffé schen Ionenleiter überhaupt keine Anomalien mehr auf. Steinsalz als Kristall mit Eigenleitung (nur Ionen zweiter Art) und homogenen Gegenspannungen (Abb. 4c) bleibt der Jaffé schen Theorie somit unzugänglich; da sie überdies die Feldstärkenabhängigkeit der Leitvermögen in hohen Feldern nicht wiedergibt[17]), erkennt man, daß sie die allgemeinen Ursachen der Anomalien nicht zu erfassen vermag.

Da die Bildung homogener Gegenspannungen jedenfalls auf mikroskopischen Raumladungen beruht[18]), hat Oplatka vorgeschlagen, die Jaffésche Theorie auf einzelne, voneinander durch Zwischenelektroden isoliert gedachte Kristallgitterblöcke anzuwenden; aus seinen Messungen über die Zeitabhängigkeit des Gleichstromleitvermögens und die Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von Eis errechnen sich Blockabmessungen von der Größenordnung 10^{-4} cm[19]). Die Übertragung dieser Ansätze, die wir — wohl übereinstimmend mit Oplatka — nicht für gesichert halten, auf Kristalle mit Eigenleitung scheitert an der Temperaturabhängigkeit des Polarisierleitvermögens k_p und des Dauerwertes Q_d der Rückstandsladung. Die Gegenspannungsbildung wird nach Jaffé unmerklich, sobald nahezu vollständige Dissoziation der, Ionen erster Art liefernden Beimengung eingetreten ist[20]); dies verlangt, daß Q_d mit zunehmender Temperatur einen Sättigungswert annimmt. Wäre das Polarisierleitvermögen des Steinsalzes mit der Eigenleitung einer beschränkten Anzahl allseitig isolierter Gitterblöcke in Verbindung zu bringen, so müßte Q_d mit der Temperatur fortgesetzt zunehmen, was den Tatsachen (Abb. 3) widerspricht.

3. Störleitungstheorie des strukturell inhomogenen Kristalls: Ionen mit Wanderungsbehinderung

Eine volle Berücksichtigung des empirischen Störleitungscharakters der Anomalieerscheinungen kann offenbar nur durch eine Störleitungstheorie[21]) ermöglicht werden. Zwar bleibt die Unterscheidung von Anzahl und Wanderungsgeschwindigkeit der

[14]) Das gleiche Resultat ist kürzlich von F. Quittner (im Erscheinen) für einen maxwellisch geschichteten Kristall mit äquidistanten Fremdstoffschichten auf rechnerischem Wege erhalten worden. Vgl. ferner die Betrachtungen von H. Schiller, Ann. d. Phys. **74** (1924), 106; **81** (1926), 32; Zeitschr. f. techn. Phys. **6** (1925), 588; Zeitschr. f. Phys. **42** (1927), 246. — Die Anwendbarkeit des Maxwellschen Bildes bei Steinsalzkristallen ist von D. v. Sezlen (a. a. O.), sowie von R. Hilsch und R. W. Pohl [Zeitschr. f. Phys. **87** (1933), 78] befürwortet worden. W. Flechsig, Elektrische Leitfähigkeit nichtmetallischer Kristalle [Hand- u. Jahrb. d. Chem. Phys. **6**/II (1933), 338] versuchte auch, die Feldstärkenabhängigkeit der Leitvermögen damit in Verbindung zu bringen.

[15]) F. Quittner, Zeitschr. f. Phys. **88** (1931), 796.

[16]) G. Jaffé, Ann. d. Phys. **16** (1933), 217, 249.

[17]) G. Jaffé, a. a. O., S. 278—279.

[18]) Vgl. Zeitschr. f. Phys. **56** (1929), 579.

[19]) G. Oplatka, Diss. Zürich (1934).

[20]) G. Jaffé, a. a. O., S. 281—282.

[21]) A. Smekal, Zeitschr. f. techn. Phys. **8** (1927), 561.

Leitungsionen in gegenspannungsfreien Temperaturbereichen auch an Störleitvermögen zunächst unausführbar. Anders jedoch bei Gegenspannungsbildung von Kristallen mit Eigenleitung: Ionen, die durch ideales Kristallgitter hindurchwandern können, vermögen keine Rückstandsladungen zu liefern[22]). Hier ist es also offenkundig, daß nicht nur die Herkunft, sondern auch die Fortbewegung der Leitungsionen mit vorhandenen Störstellen verknüpft werden muß[23]). Da keineswegs sämtliche Kristallbaufehler geraden, bis zur Elektrode durchlaufenden Porenwegen angehören können, wird es auch Irrwege („Sackgassen") geben, in denen die auf die Elektrode zu gerichtete Ionenwanderung ein vorzeitiges Ende findet und so zur Bildung räumlich verteilter Rückstandsladungen Veranlassung gibt[12]). Die längs durchlaufender Porenwege oder in Sackgassen wandernden Ionen sind gleichartig, die Gegenspannungsbildung beruht wesentlich nur auf einer durch den Fehlbau der Kristalle bedingten Wanderungsbehinderung.

Ebenso ungezwungen wie zu dieser Kennzeichnung von Dauer- und Polarisierleitvermögen führt die Störleitungstheorie zur Wiedergabe der übrigen Beobachtungstatsachen. Wenn der Fehlbau des Kristalls in allen „makroskopischen Volumenelementen" im Durchschnitt der gleiche ist, werden in allen solchen Volumenelementen durchschnittlich gleich viele Leitungsionen örtlich festgelegt, wodurch eine räumlich homogene Verteilung der Rückstandsladung und der Gegenspannung zustandekommt. Bei gegebener Häufigkeit der verschiedenen Sackgassenarten für die makroskopischen Raumelemente des Kristalls wird auch die Zeitfunktion $\varphi(t)$ des Stromabfalls in allen Raumteilen durchschnittlich die gleiche sein und mit der Zeitfunktion der Rückwanderung im Gegenstrom zusammenfallen. In der Exponentialzerlegung der Zeitfunktion $\varphi(t)$

$$\varphi(t) = \sum_{\lambda} \varphi_\lambda \cdot e^{-t/\tau_\lambda} \qquad (4)$$

sind die Größen τ_λ offenbar den verschiedenen „wirksamen" Sackgassenlängen, die φ_λ den relativen Häufigkeiten dieser Längen, zuzuordnen. Jede makroskopisch gleichförmige Veränderung des Fehlbaues, z. B. durch thermische oder mechanische Behandlung des Kristalls, wird daher entsprechende gleichförmige Veränderungen der τ_λ und φ_λ nach sich ziehen, wie das die Beobachtung (Abb. 5) ergeben hat.

Die beobachtete Temperaturabhängigkeit der Anomalien ergibt sich aus der Tatsache, daß Anzahl und Beweglichkeit der Leitungsionen mit der Temperatur zunehmen. Zunächst folgt daraus die beobachtete Abnahme der τ_λ bei steigender Temperatur. Am wesentlichsten ist jedoch die Frage, wie die Abnahme der Gegenspannungsbildung mit steigender Temperatur (Abb. 6) zustandekommt. Betrachtet man die Ionenwanderung längs der Störstellen als räumlich ungeordnete Diffusionsbewegung mit einer Zusatzkomponente in der Feldrichtung, so wird ersichtlich, daß Temperatursteigerung auch eine Zunahme der seitlich und selbst der entgegengesetzt zur Feldrichtung erfolgenden Ionenverschiebungen bedingt (Zusammenhang zwischen Diffusionskoeffizient und mittlerem Verschiebungsquadrat). Das für den stationären Zustand maßgebende Gleichgewicht zwischen örtlich wanderungsbehindert bleibenden Ionen und Rückdiffusionsvorgängen verschiebt sich mit steigender Temperatur immer mehr zugunsten der letzteren, so daß von den kürzesten Sackgassen angefangen, immer längere Irrwege für die Rückstandsbildung verloren gehen, falls den Ionen anderweitiger Anschluß an zur Elektrode durchlaufende Porenwege möglich wird. Kristalle mit einem in sich zusammenhängenden inneren Spaltennetz sollten demnach durch den Besitz von gegenspannungsfreien Temperaturgebieten der Stör-Eigenleitung gekennzeichnet sein, Kristalle mit überwiegend voneinander unabhängigen Störstellen durch Gegenspannungsbildung im gesamten Störleitbereich.

Von der Feldstärkenabhängigkeit der Störleitvermögen sei nur kurz erwähnt, daß ihre Deutung im Rahmen der Störleitungstheorie schon früher gegeben werden konnte[24]), daß also auch von dieser Seite her keine grundsätzlichen Schwierigkeiten zu überwinden sind.

Eine formelmäßige Erfassung der besprochenen Erscheinungen begegnet einer Schwierigkeit, die den sonstigen Theorien der Leitungserscheinungen in beliebigen Medien erspart bleibt: es ist die geringe Anzahl der Leitungsionen. Da sich die zu Rückstandsbildung führende Wanderungsbehinderung örtlich stets nur auf einzelne wenige Ionen erstrecken kann, ist die Benutzung der üblichen partiellen Differentialgleichungen für die Ionenbewegung und -verteilung mit stetigen Ladungsdichten unanwendbar, ebenso entfällt die Erleichterung der Beschränkung auf das eindimensionale Problem. Nur eine statistische Behandlung der Erscheinungen kann hier weiterführen.

4. Leitungsanomalien und Fehlbaubeschaffenheit

Wir haben daher vorerst eine experimentelle Überprüfung der Störleitungstheorie der Anomalien

[22]) Daß das ideale Kristallgitter im wirklichen Kristall praktisch überall in sich zusammenhängt, ist namentlich auf Grund der Festigkeitseigenschaften anzunehmen [Verh. D. Phys. Ges. (3) **6** (1925), 50, 52]; es wird daher für eine durch das Gitter stattfindende Ionenwanderung überall Leitungsbahnen zur Elektrode zu vermitteln in der Lage sein.

[23]) Zeitschr. f. Elektrochem. **39** (1933), 542.

[24]) Vgl. Anm. 21, a. a. O., § 10; ferner etwa H. Schiller, Zeitschr. f. Phys. **42** (1927), 246; **50** (1928), 577.

angestellt. Dabei hat sich bestätigt, daß Fehlbaubeschaffenheit und Anomalien gesetzmäßige Verknüpfungen zeigen. Gegenspannungsfreie Störleitbereiche treten praktisch nur an natürlichen Steinsalzkristallen auf, bei denen man ein „grobes" Spaltenwerk ultramikroskopisch sichtbar machen kann[25]; den hier im Gegenspannungsgebiete gefundenen großen Zeitkonstanten τ_4 in (4) lassen sich ähnlich „große" Zeitkonstanten für die thermische oder lichtelektrische Entfärbung an den Störstellen photochemisch ausgeschiedener Farbzentren[26] zuordnen. Frisch aus dem Schmelzfluß hergestellte Steinsalzkristalle liefern neben hohen Dauerleitvermögen Gegenspannungen meist im gesamten Störleitungsbereich[7]); sie besitzen keine ultramikroskopisch auflösbaren Störstellen[25]), dafür zahlreiche amikroskopische Baufehler, die durch photochemische Färbungen mit „kleinen" Entfärbungszeitkonstanten[26]) nachweisbar sind. — Der Übergang zwischen diesen beiden Grenzfällen kann durch fortgesetzte Wärmebehandlung von natürlichen Steinsalzkristallen verwirklicht werden. Mit fortschreitendem Tempern wachsen die wahren und die Dauerleitvermögen, wobei die Gegenspannungsbildung zu immer höheren Temperaturen vorrückt (Abb. 6)[7]). Parallel hierzu verändert sich das ultramikroskopisch nachweisbare Spaltensystem, offenbar durch Rekristallisationsvorgänge[27]). Das Endergebnis ist eine Verfeinerung und Vermehrung der Fehlstellen, wie bei Schmelzflußkristallen gekennzeichnet durch photochemische Färbungen mit „kleinen" Entfärbungszeitkonstanten[28]). Es ist ohne weiteres verständlich, daß die Vermehrung und Verfeinerung der Störstellen eine Zunahme durchlaufender Porenwege und damit hohe Dauerleitvermögen begünstigt, gleichzeitig aber auch die Entstehung abgeschlossener Störstellen fördert und damit eine temperaturbeständigere Gegenspannungsbildung.

5. Störleitung und Gitterleitung

Das Verschwinden temperaturbeständiger Rückstandsladungsbildung an der oberen Grenze des Störleitungsgebietes bestätigt, daß hier ein neuer Leitungsmechanismus einsetzt, der ebensosehr durch seine Strukturunempfindlichkeit wie durch das Fehlen behinderter Ionenwanderung als „Gitterleitung" des Kristalls gekennzeichnet ist. Der von Schottky für die Gitterleitung kürzlich vorgeschlagene Mechanismus überwiegender „Lochleitung"[29]) scheint im übrigen zwei Erwartungen entgegenzukommen, die sich seinerzeit an den Erfahrungen bei der Störleitung ergeben hatten[21]): er vermeidet die räumlichen Schwierigkeiten einer Ionenbewegung durch dichtest gepackte Gitter von einander „berührenden" Ionenkugeln und er begünstigt das Zustandekommen eines größenordnungsmäßigen Parallelismus zwischen den Ionenbeweglichkeiten der Stör- und Gitterleitung, den die empirischen Leitfähigkeitsformeln zu fordern scheinen[30]).

[25]) E. Rexer, Phys. Zeitschr. **32** (1931), 215; Zeitschr. f. Phys. 75 (1932), 777; **76** (1932), 735.

[26]) Phys. Zeitschr. **33** (1932), 204.

[27]) Vgl. die Modellversuche an „Lückenkristallen" mit mikroskopisch beobachtbaren Lückenveränderungen von H. G. Müller, Zeitschr. f. Phys. **96** (1935), 307.

[28]) Einzelheiten bei H. J. Schröder, Zeitschr. f. Phys. **76** (1932), 608.

[29]) W. Schottky, Zeitschr. f. phys. Chem. B **29** (1935), 335.

Zusammenfassung

Neuere Untersuchungen an festen Ionenleitern ermöglichen die Klarstellung der Natur der dielektrischen Anomalien von eigenleitenden Ionenkristallen. Nach Zusammenfassung der empirischen Gesetzmäßigkeiten, insbesondere für den Fall des am vollständigsten untersuchten Steinsalzes, wird gezeigt, daß die Maxwell-Wagnersche Theorie des dielektrisch inhomogenen Festkörpers und ebenso die Jaffésche Theorie entladungsbehinderter Leitungsionen mit den Erfahrungstatsachen in Widerspruch stehen. Eine befriedigende Deutung gelingt mittels der Störleitungstheorie, nach der die Gegenspannungsbildung auf Wanderungsbehinderung von Leitungsionen im strukturell inhomogenen Kristall zurückgeführt wird.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei auch an dieser Stelle für die Förderung unserer Leitfähigkeitsuntersuchungen verbindlichst gedankt.

[30]) Anm. 21, a. a. O., §§ 6 und 7; ferner W. Lehfeldt, Zeitschr. f. Phys. **85** (1933), 717, § 6.

(Eingegangen am 16. Oktober 1935)

Beitrag zur Elektrizitätsleitung in Halbleiterwerkstoffen

Von Wilfried Meyer, Berlin

Inhalt: An einer großen Reihe von Widerstandskörpern, die verschiedenen Verbindungen angehören, werden die Zahlenwerte für die α-Konstante der Leitwerts-Temperaturformel festgestellt. Bei Titandioxyd wird der Zusammenhang zwischen Leitwert und α-Konstante sowie zwischen Leitwert und Elektronenkonzentration untersucht. Es werden einige Widerstandswerte technisch hergestellter Widerstandskörper aus Halbleiterwerkstoffen angegeben.

Es ist bekannt, daß sehr geringfügige Änderungen der stöchiometrischen Zusammensetzung von chemischen Verbindungen mit der allgemeinen Formel $A_n B_m$ große Leitwertsänderungen zur Folge haben können. Es ist dies festgestellt worden an Halogenverbindungen, bevorzugt von Baedecker[1]), Pohl[2]) und seinen Mitarbeitern Hilsch[3]), Smakula[4]), Stasiw[5]), Mollwo[6]) und Lehfeld[7]). Bei

oxydischen Verbindungen ist es festgestellt worden bevorzugt von Gudden und Mönch[8]), v. Auwers[9]), Le Blanc[10]), Waibel[11]), Wagner[12]) und auch von uns.[13]) Wir haben vor längerer Zeit an etwa 40 verschiedenen Widerstandskörpern, die fünf verschiedenen Verbindungen angehörten und bei denen wir mehr oder weniger willkürlich die stöchiometrische Zusammensetzung der entsprechenden Verbindung änderten, insbesondere die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur geprüft. Wie bekannt, läßt sich diese Abhängigkeit ausdrücken durch die Formel

$$\sigma = a \cdot e^{-\frac{B}{T}}.$$

a und B sind Konstanten. Wir fanden nun, daß unabhängig von der Verbindungsart und bei

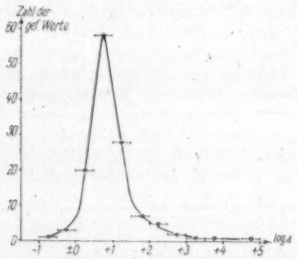


Abb. 1. Verteilung der Werte für die a-Konstante der Leitwertsformel $\sigma = a \cdot e^{-\frac{B}{T}}$ über insgesamt 130 zum Teil an verschiedenen Verbindungen ausgeführten Bestimmungen

ein und derselben Verbindung unabhängig von der gerade vorliegenden Abweichung in der stöchiometrischen Zusammensetzung ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen σ und B besteht in dem Sinne, daß B um so größer ist, je kleiner der Leitwert ist. Zu großen Leitwerten gehören kleine B-Werte, zu kleinen Leitwerten gehören große B-Werte. Die Konstante a streute mehr oder weniger regellos. Man konnte die Vermutung haben, daß die Konstante a unter Umständen eine allgemeine für alle Halbleiterstoffe gültige Bedeutung hat. Wir legten uns daher die Frage vor: Gibt es einen Zahlenwert für die Konstante a, der für alle Halbleiter gilt und beruhen die beobachteten Streuungen von a auf Einflüssen zweiter Art wie etwa Kristallkorngröße der Versuchskörper, Sintertemperatur usw., oder aber besteht die Streuung der Konstante a tatsächlich zu Recht? Zur Lösung dieser Frage erweiterten wir die Zahl unserer Leitwerts-Temperaturbestimmungen. Es liegen nunmehr 130 brauchbare Bestimmungen der a-Konstante vor. Die Abb. 1 zeigt, wie sich die Zahlenwerte der a-Konstante über diese 130 Bestimmungen verteilen. Als Abszisse ist der Logarithmus der a-Konstante aufgetragen, als Ordinate die Zahl der gefundenen Werte. Man sieht, daß bei 60 der gefundenen a-Werte der Logarithmus a zwischen 0,5 und 1 liegt. Etwa 30 Werte liegen zwischen 1 und 1,5, etwa 20 Werte fanden wir zwischen 0 und 0,5. Die Zahl der Werte für log a, die hiervon sehr stark abweichen, ist zwar gering, aber nicht zu übersehen. Wir fanden keinen Zusammenhang eindeutiger Art zwischen Sintertemperatur der Versuchskörper, Korngröße usw. und Streuung der a-Werte. Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist dahin zusammenzufassen: Es gibt keinen Zahlenwert für die Konstante a, der für alle Halbleiterwerkstoffe allgemein gültig ist. Es treten Häufungen auf für log a zwischen 0,5 bis 1. Abweichungen hiervon sind unbedingt auch in größerer Zahl vorhanden. Die von uns aufgestellte Regel[13]), daß der Logarithmus der Leitfähigkeit in erster Annäherung proportional dem Werte für $-B$ ist, bleibt als Näherungsregel bestehen. Sie wurde jüngst durch eine bei Gudden ausgeführte Arbeit von Fritsch[14]) am Zinkoxyd bestätigt. Richtungsmäßig ist diese Feststellung in der Regel von Biltz[15]) enthalten, der angibt, daß von den Isolatoren bis zu den Metallen unter Einschluß der flüssigen und festen Elektrolyte der Leitwert ungefähr umgekehrt proportional dem Temperaturkoeffizienten ist.

Es erhebt sich nunmehr die Frage: Besteht doch etwa in irgendeiner Weise ein noch nicht erkannter Zusammenhang zwischen σ und a? In gleicher Richtung geht damit die Frage: Wie groß ist in diesen Halbleiterwerkstoffen die Elektronenkonzentration, d. h. die Anzahl der Elektronen oder Elektronenquellen pro Kubikzentimeter? Diese Anzahl der Elektronenquellen ist im Sinne der Friederichschen[16]) Anschauung gleichbedeutend mit der Zahl der nicht beanspruchten Wertigkeitselektronen im Gitter gesättigter Verbindungen. Die Frage nach dem Wert für a und nach der Zahl n, also der Elektronenkonzentration, ist richtungsmäßig gleich insofern, als $a = n \cdot e \cdot v$ gesetzt wird; n = Elektronenkonzentration, e = Ladung des Elektrons, v = Beweglichkeit. Die Frage nach der Zahl n hat aber nur dann Sinn, wenn die Elektronenquellen, also z. B. die nicht beanspruchten Wertigkeiten bei gesättigten Verbindungen im Kristallgitter vollständig gleichförmig verteilt sind. Die Verteilung darf in keiner Weise bei vielkristallinen Körpern abhängen von den durch die Kristalle bedingten Kristallgrenzflächen. Pohl und seine Mitarbeiter arbeiten an Alkalihalogeniden, im wesentlichen mit Einkristallen. Engelhardt[17]) und Fritsch[18]) haben am Kupferoxydul bzw. Zinkoxyd nachgewiesen, daß Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung und ihr Einfluß auf den Leitwert im gleichen Maß und in gleicher Richtung bei Einkristallen und bei Vielkristallen

vorkommen können. Wir haben in gleicher Weise sehr eingehend das Kupferjodür untersucht, im wesentlichen mit dem gleichen Ergebnis. Ähnlich sind unsere Ergebnisse am Urandioxyd. Da grundsätzlich gegenüber dem Bekannten nichts neues hierzu zu sagen ist, soll nicht näher darauf

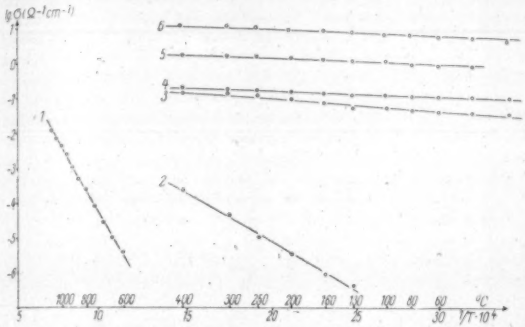


Abb. 2. Abhängigkeit des Logarithmus des Leitwertes von $1/T$, gemessen an Titandioxyd mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt

eingegangen werden. Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist, daß ein maßgeblicher Einfluß der durch die Kristalle bedingten freien Grenzflächen auf den Ein- oder Ausbau von Metalloidatomen und damit auf die Zahl „n" nicht vorhanden ist.

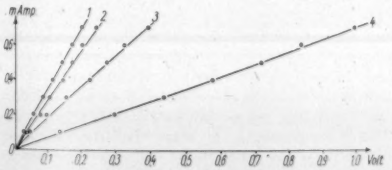


Abb. 3. Stromspannungskurve, gemessen an einem Widerstandskörper aus Titandioxyd

Kurve 1:	Spannung zwischen	Sonde und	Sonde	stat. gemessen
Kurve 2:	„	„	Sonde „ Anode	
Kurve 3:	„	„	Sonde „ Kathode	
Kurve 4:	„	„	Anode „ Kathode	

Die Frage nach der Zahl a bzw. der Zahl n ist damit auch bei vielkristallinen Körpern durchaus sinnvoll.

Für besonders geeignet zur Feststellung eines Zusammenhanges zwischen a und σ und zur Feststellung der Zahl n hielten wir das Titandioxyd. Die nächste Abb. 2 zeigt Leitwert-Temperaturkurven für Titandioxyd mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt. Kurve 1 gilt für reines Titandioxyd, Kurve 2 für Titandioxyd, dem schon eine Reihe von Sauerstoffatomen entzogen sind. Für Kurve 3 ist die Zahl der entzogenen Sauerstoffatome kleiner als für Kurve 2 und so fort. Die Neigung dieser Geraden ist unmittelbar proportional der Größe B, der Ordinatenabschnitt gibt den Wert für die Größe a. Man sieht zunächst, daß, verglichen bei irgendeiner Temperatur, die Neigung, also die Größe B, um so größer ist, je kleiner der für diese Temperatur gültige Leitwert ist. Die Kurve 1 wurde, unbedingt etwas kühn, für den Vergleich der Tafel 1 auf Zimmertemperatur extrapoliert und man kommt hier zu dem Leitwert von ungefähr 10^{-25}. Selbstverständlich legen wir auf diesen Absolutwert nicht allzu großen Wert, er bestätigt lediglich die Tatsache, daß das reine Titandioxyd bei Raumtemperatur mit zu unseren besten Isolatoren gehört. Die Leitwertsmessungen sind einwandfrei, das zeigt die nächste Abb. 3. Die Stromspannungskurven gehorchen streng dem Ohmschen Gesetz. Für die Leitwertbestimmung ist hier die Stromspannungskurve 1, bei statisch zwischen den Sonden gemessener Spannung ausgewertet. Die unterschiedliche Neigung der anderen Kurven bei gleicher Länge der Teile des Widerstandskörpers Sonde-Anode, Sonde-Sonde, Sonde-Kathode, sagt nur, daß spannungsunabhängige

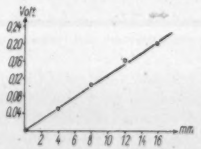


Abb. 4. Statisch gemessene Spannung zwischen fester und beweglicher Sonde längs eines TiO_2-Widerstandskörpers

Übergangswiderstände an den Stromzuführungen bestehen, dies beweist die nächste Abb. 4. Hier ist die Spannung bei konstantem Strom zwischen fester und beweglicher Sonde gemessen. Man sieht, daß die Feldstärke unmittelbar dem Sondenabstand proportional ist. Die Tafel 1 gibt eine Auswertung der gemessenen Leitwert-Temperaturkurven am Titandioxyd.

Von oben nach unten sind die Werte nach sinkenden Leitwerten geordnet. Alle Titandioxydkörper haben das unveränderte Rutilgitter. Eine Gitterkontraktion bei dem Titandioxyd mit größtem Sauerstoffentzug, etwa 0,6 Gewichtsprozent, konnte noch nicht festgestellt werden[19]). Die nächste Spalte gibt die Werte für die Konstante a. Für

Tafel 1

		$\sigma_{(20°C)}$ $\Omega^{-1}\,cm^{-1}$	$a = n \cdot e \cdot v$	n = Zahl der Elektr. / cm^3	Beweglichkeit $cm \cdot sec^{-1}$ / $V \cdot cm^{-1}$	ε in $e \cdot$ Volt
TiO_2 anreduziert	1.	4,47 4,46	21,5 21,6	$21 \cdot 10^{20}$	0,063 0,064	0,042 0,040
	2.	0,820 0,748	2,63 2,61	$4 \cdot 10^{20}$	0,041 0,040	0,029 0,032
	3.	0,255 0,195	0,945 0,817	$\cong 0{,}3 \cdot 10^{20}$	$\leqq 0{,}05$	0,033 0,051
	4.	0,097 0,080	0,287 0,280	$\cong 0{,}3 \cdot 10^{20}$	$\leqq 0{,}05$	0,027 0,032
	5.	0,036 0,033 0,031	0,351 0,417 0,441	— — —	— — —	0,057 0,064 0,067
	6.	$(2{,}9 \cdot 10^{-10})$	5,00	—	—	0,600
TiO_2	7.	$(5 \cdot 10^{-25})$	$1{,}3 \cdot 10^4$	—	—	1,651

große Leitwerte ist der Zahlenwert für die Konstante a groß, er sinkt stetig, geht über einen Kleinstwert bei 0,28 und fängt dann aber bei noch kleineren Leitwerten wieder sehr stark an zu steigen. An den Titandioxydkörpern mit großem Leitwert gelang uns die Feststellung der Zahl der ausgebauten Sauerstoffatome, d. h. der am Titandioxyd nicht beanspruchten Wertigkeiten der Titanatome. Es gilt für den größten Leitwert von 4 $Ohm^{-1}\,cm^{-1}$ etwa $20 \cdot 10^{20}$, für den Leitwert von etwa 0,8 $Ohm^{-1}\,cm^{-1}$ fanden wir $4 \cdot 10^{20}$ Elektronen im Kubikzentimeter und für den Leitwert von etwa 0,1—0,2 $Ohm^{-1}\,cm^{-1}$ ist die Elektronenkonzentration gleich oder kleiner als $0{,}3 \cdot 10^{20}$. Setzt man $a = e \cdot n \cdot v$, so kann man die Beweglichkeiten errechnen. Sie sind, in der nächsten Spalte angegeben, etwas größer als die von Pohl an Alkalihalogeniden festgestellten Beweglichkeiten. Da sich jedoch wahrscheinlich nur ein Bruchteil n_0 der Elektronen, von der insgesamt möglichen Zahl n, an der Leitung beteiligt, so stellt diese Beweglichkeit lediglich einen Mittelwert dar; die in Spalte 4 angegebene Zahl n ist die Zahl der überhaupt wanderungsfähigen Elektronen. Die letzte Spalte gibt die Größe B wieder, hier umgerechnet als Ablösearbeit in Elektronenvolt $\varepsilon = \frac{B}{k}$. In der nächsten Abb. 5 ist die Abhängigkeit des Logarithmus der a-Konstante vom Logarithmus des Leitwertes aufgetragen. Für sehr kleine Leitwerte von 10^{-10} oder 10^{-25} ist die a-Konstante groß. Die Elektronenkonzentration bei diesen Körpern ist sehr klein. Qualitativ kann man sagen, daß mit wachsendem Leitwert auch die Elektronenkonzentration ansteigt. Deuten kann man das Kleinerwerden der a-Konstante bei wachsender Elektronenkonzentration der Widerstandskörper dann dadurch, daß mit wachsender Elektronenkonzentration durch gegenseitige Beeinflussung der Elektronen die Elektronenbeweglichkeit abnimmt. Die weiterhin hemmend auf die Beweglichkeit wirkenden statischen Gitterkräfte sind bei sehr kleinen Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung im wesentlichen ungestört. Erst wenn die Elektronenkonzentration sehr groß wird, also eine bestimmte verhältnismäßig große Zahl von Sauerstoffatomen ausgebaut ist, tritt eine Schwächung der statischen Gitterkräfte ein, womit vielleicht eine Erhöhung der Elektronenbeweglichkeit verbunden ist, die die Wirkung der gegenseitigen Behinderung der Elektronen übertönt. Vor allem aber wird das starke Ansteigen der Zahl n bestimmend für das Ansteigen des Zahlenwertes von a. Der Wert für die Zahl a steigt wieder. Hiermit hängt sicherlich auch die starke Abhängigkeit der Ablösearbeit ε von der Elektronenkonzentration n zusammen. Die Ablösearbeit ε

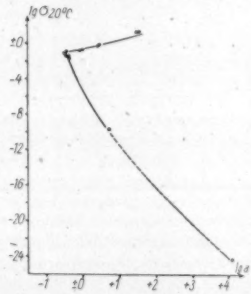


Abb. 5. Abhängigkeit des $\log a$ vom $\log \sigma$ (20^0), gemessen an Titandioxyd mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt

ist, wie wir zeigen konnten, keineswegs für die thermische Leitfähigkeit eine Werkstoffkonstante im Gegensatz zu der Ablösearbeit bei der Glühelektronenkonzentration oder bei der lichtelektrischen Leitung. Für die thermische Leitfähigkeit ist der Wert von ε im wesentlichen bestimmt durch die mehr oder weniger große Schwächung der statischen Gitterkräfte, hervorgerufen durch mehr oder weniger große Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung.

Die nächste Abb. 6 gibt die Abhängigkeit des Logarithmus der Elektronenkonzentration vom Logarithmus des Leitwertes. Die unteren acht Werte gelten für das in der Tabelle schon angeführte Titandioxyd, der nächste Wert für Eisenoxyduloxyd. Der nächste Wert gilt für Titanoxyd von der Zusammensetzung $TiO_{1,75}$. Die nächsten Werte gelten für Wolframpentoxyd und Molybdänpentoxyd. Ganz oben stehen die Metalle Kupfer, Silber, Natrium. Man kommt in einem durchgehenden Kurvenzug von ausgesprochenen Halbleitern über mäßig und gut leitende Verbindungen zu den Metallen. Es wurde hier, wie schon gesagt,

bei den oxydischen Verbindungen im Sinne der Friederichschen Anschauung die Zahl der nicht beanspruchten Wertigkeitselektronen gleich der Zahl der Leitfähigkeitselektronen gesetzt. Für Titanoxyde mit nur sehr geringen Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung könnte man vielleicht gerade noch annehmen, wie es von I. H. de Boer und W. Ch. van Geel[20]) auch heute noch erfolgt, daß der Sitz der Elektronenquellen an innere freie Oberflächen in den Kristallen, an Kristallbaufehler, gebunden ist. Die folgerichtige Durchführung dieses Gedankens führt aber dazu, daß beispielsweise beim Fe_3O_4 auf ein Fe_3O_4-Molekül bereits eine freie Oberfläche oder ein Kristallbau-

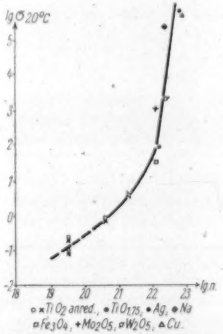


Abb. 6. Abhängigkeit des log der Leitfähigkeit von dem log der Elektronenkonzentration bei verschiedenen Verbindungen und Metallen

fehler vorhanden ist. Das gleiche gilt beispielsweise für W_2O_5 oder MO_2O_5. Es verliert damit die Annahme von Kristallbaufehlern als Sitz der Elektronenquellen ihren Sinn. Die Tatsache, daß man in einem glatten Kurvenzug von den Halbleitern über mäßig und gut leitende Verbindungen zu den Metallen kommt, berechtigt zu den Schluß, daß die Annahme besonderer innerer freier Oberflächen oder Kristallbaufehler für den Sitz der freien Wertigkeiten nicht nötig ist. Zusammenfassen möchte ich diesen Teil der Arbeit wie folgt:

1. Ein für alle Halbleiterwerkstoffe gültiger Zahlenwert für die a-Konstante besteht nicht.

2. Bei Titandioxyd zeigt die a-Konstante einen Gang mit σ. Große Werte für die a-Konstante kommen vor bei sehr beträchtlichen und sehr kleinen Leitwerten.

3. An Titandioxyd mit Leitwerten von 0,2, 0,8 und 4 Ω^{-1} cm^{-1} konnte die Zahl der Elektronen pro Kubikzentimeter festgestellt werden zu etwa $3 \cdot 10^{19}$, $4 \cdot 10^{20}$, $2 \cdot 10^{21}$.

4. Der Sitz der Elektronenquellen ist nicht an Kristallbaufehler gebunden.

Die Leitwerte der Titandioxydkörper, bei denen die Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung bereits festgestellt werden konnten, waren bereits beträchtlich, der Temperaturkoeffizient oder aber der Wert für die Größe B bei diesen Widerstandskörpern außerordentlich klein. Technisch bedeutungsvoll sind insbesondere Widerstandskörper mit Leitwerten von 10^{-1} bis zu 10^{-5} und noch weniger, bei denen sich die Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung infolge zu geringer Zahlenwerte noch vollständig dem Zugriff entziehen. Die folgerichtige Auswertung dieser und unserer früheren zum Teil veröffentlichten Arbeiten setzen uns trotzdem in die Lage, technisch einwandfrei die Massenherstellung von Widerstandskörpern aus Halbleiterstoffen durchzu-

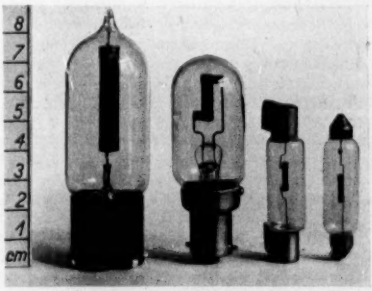


Abb. 7. Wiedergabe einiger handelsüblicher Urdoxwiderstände

führen, die für die verschiedensten Zwecke, z. B. Einschaltüberstromdämpfung, Kondensatorenschutz, Spannungsregelung, Nebenschlußwiderstände, Verzögerungswiderstände für Relais usw. Verwendung finden und die von uns bereits zu Hunderttausenden in die Technik eingeführt wurden*). Abgeschlossen habe ich gemeinsam mit meinem Mitarbeiter H. Berg die Entwicklungsarbeiten für die Massenherstellung bereits 1932. Die nächste Abb. 7 zeigt auswahlsweise einige im Vakuum, Luft oder Stickstoff untergebrachte Urdoxwiderstände[21]), wie sie bei der Massenherstellung anfallen. In der Mitte des Glaskörpers sitzt der meist zylindrisch gebaute Urdoxkörper. Der Name „Urdox" ist damit begründet, daß anfangs ausschließlich Urandioxyd für diese Widerstände verwendet wurde. Die Tafel 2 zeigt, daß man auch bei der Massenherstellung der verschiedenen Widerstandstypen verhältnismäßig geringe Streubreiten der Widerstandswerte von 10—25 v. H. einhalten kann.

*) Über Messungen an solchen Widerstandsarten berichteten u. a. H. Lueder u. E. Spenke auf der Physikertagung Stuttgart 1935.

Tafel 2

Urdox-Widerstand, Typ:	Ω-Wert des Widerstandskörpers	Spez. Widerstand (20^0) des Körpers
U 3620^{-5}	4000 ± 12,5 v.H.	296 ± 12 v.H.
U 1530^{-4} ...	4700 ± 25 v.H.	580 ± 25 v.H.
U 1220^{-5} ...	1000 ± 25 v.H.	110 ± 25 v.H.
U 936^{-4} ...	1250 ± 20 v.H.	156 ± 20 v.H.
U 618^{-4} ...	850 ± 18 v.H.	206 ± 18 v.H.
EU X	625 ± 12 v.H.	200 ± 12 v.H.
EU VII	775 ± 10 v.H.	243 ± 10 v.H.
EU III	450 ± 11 v.H.	116 ± 11 v.H.

Zusammenfassung

Die Regel, daß der log. des Leitwertes σ_o dem Exponenten $-B$ der Leitwerts-Temperaturformel $\sigma = a \cdot e^{B/T}$ proportional ist, gilt nur in erster Annäherung, die Werte streuen beträchtlich. Es gibt keinen allgemein gültigen Zahlenwert für die a-Konstante. Durch Messung an verschiedenen Titandioxydkörpern konnte ein Gang zwischen Leitwert und a-Konstante festgestellt werden. Bei einigen Titandioxydkörpern gelang es, die Zahl der chemisch nicht beanspruchten Wertigkeitselektronen und damit die Konzentration der Leitwertelektronen zu bestimmen. Ein Zusammenhang zwischen Leitwert und Elektronenkonzentration wird kurvenmäßig dargestellt.

Herrn Dir. Dr. Friederich, der mich vor Jahren in das Gebiet der Halbleiterwerkstoffe eingeführt hat, bin ich für stets gewährten Rat zu Dank verpflichtet. Ebenso danke ich Herrn Dir. Dr. Mey für die Möglichkeit, solche Arbeiten durchführen zu können. Eine wertvolle Hilfe bei der Durchführung der Messungen war mir Herr Hans Neldel.

Osram, Werk A, Vers.-Abtlg.

Schrifttum

[1]) K. Baedecker, Ann. d. Phys. [4] **22** (1907), 749; **29** (1909), 566; K. Baedecker u. E. Pauli, Phys. Zeitschr. **9** (1908), 431.
[2]) R. W. Pohl, Phys. Zeitschr. **35** (1934), 107.
[3]) R. Hilsch u. R. W. Pohl, Zeitschr. f. Phys. **87** (1933), 78.
[4]) A. Smakula, Gött. Nachr. (Math.-Phys. Kl.), Nr. 4 (1934), 55.
[5]) O. Stasiw, Gött. Nachr. (Math.-Phys. Kl.), Nr. 26 (1932), 261; Nr. 50 (1933), 387.
[6]) E. Mollwo, Zeitschr. f. Phys. **85** (1933), 56; Gött. Nachr. (Math.-Phys. Kl) Nr. 6 (1934), 79.
[7]) W. Lehfeld, Gött. Nachr. (Math.-Phys. Kl.), Nr. 14 (1935), 171.
[8]) B. Gudden u. G. Mönch, Die Naturwiss. **19** (1931), 361.
[9]) O. v. Auwers, Die Naturwiss. **19** (1931), 133.
[10]) M. Le Blanc, Forsch. u. Fortschr. **6** (1930), 349.
[11]) F. Waibel, Wiss. Veröff. Siemenskonz. **10** (1931), 65.
[12]) H. H. v. Baumbach u. C. Wagner, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **24** (1934), 59; C. Wagner u. K. Nagel, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **25** (1934), 71.
[13]) W. Meyer, Zeitschr. f. Phys. **85** (1933), 278.
[14]) O. Fritsch, Ann. d. Phys. [5] **22** (1935), 375.
[15]) W. Biltz, Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. **133** (1924), 306.
[16]) E. Friederich, Zeitschr. f. Phys. **31** (1925), 813.
[17]) E. Engelhardt, Ann. d. Phys. [5] **17** (1933), 501.
[18]) O. Fritsch, Ann. d. Phys. [5] **17** (1933), 501.
[19]) Die Röntgenaufnahmen führte Herr K. May von unserer Studiengesellschaft aus.
[20]) J. H. de Boer u. W. C. H. van Geel, Physika **2** (1935), 286.
[21]) W. Meyer u. H. Berg, Wiss. Abhdlg. a. d. Osram-Konzern, Berlin 1934, S. 96, Zeitschr. f. techn. Phys. **14** (1933), 126.

(Eingegangen am 17. Oktober 1935)

Diskussionsbemerkung

Herr Schottky: Bei der Deutung der Variationen der A-Konstante darf der bekannte Einfluß eines Temperaturganges der B-Konstante nicht außer acht gelassen werden. Es scheint mir aber doch, daß der vom Herrn Vortragenden beobachtete merkwürdige hin- und rückläufige Gang der A-Konstante beim TiO_2 (Abb. 5) auf einen besonderen physikalischen Effekt schließen läßt. Wenn man annimmt, daß die Leitfähigkeit des TiO_2 von überschüssigem Metall herrührt, das im Gitter elektronenabgebende Donatoren- oder Spenderstellen [1]) schafft, so wäre die bei zunehmendem Sauerstoff-, also abnehmendem Metallgehalt zunächst beobachtete Verkleinerung der A-Konstante auf eine Verkleinerung der Donatorenzahl zurückzuführen, die naturgemäß die Menge der durch thermische Anregung erzeugbaren Leitungselektronen vermindert. Wenn der Herr Vortragende nun bei noch weiterer Sauerstoffanreicherung eine Umkehr dieses Ganges, ein Wiederanwachsen der A-Konstante um mehrere Zehnerpotenzen bei gleichzeitiger weiterer Verschlechterung der Leitfähigkeit beobachtet, so scheint mir darin ein starker Hinweis für das Auftreten einer neuen Entstehungsmöglichkeit der Leitungselektronen zu liegen, einer Entstehungsweise, die durch wesentlich mehr anregbare Teilchen, aber dafür eine desto höhere Anregungsenergie charakterisiert ist. Eine Elektronenerzeugung solcher Art ist für das völlig störstellenfreie Gitter schon lange von der Theorie vorausgesagt, aber bisher noch in keinem Fall (außer vielleicht beim evakuierten Cu_2O im Hochtemperaturgebiet) bestätigt worden; es wäre der von A. H. Wilson beschriebene, in dem Bericht von Herrn Gudden und mir an erster Stelle genannte Mechanismus eines direkten Überganges von Elektronen aus dem vollbesetzten G-Band des Gitters in das völlig freie F-Band.

[1]) Diese Spenderstellen bezeichnet der Herr Vortragende als Elektronenquellen oder auch kurz als (verfügbare) Elektronen. Entsprechend hat auch v in Tab. 1 nicht die Bedeutung einer Beweglichkeit der freien Elektronen, sondern der Elektronenquellen. Über diese Definitionsfragen vgl. auch den Bericht von Herrn Pohl.

[Zusatz 16. Okt. 1935: Eine Durchrechnung auf thermodynamischer Grundlage unter den einfachsten Annahmen zeigt, daß die A-Konstanten der Donatorenstörleitung und der kristallinischen Eigenleitung erst bei Störstellenkonzentrationen von der Größenordnung 1/100 Störstelle pro Elementargruppe (TiO_2) einander gleich werden. Die A-Konstante der Störstellenleitung wird also bei Störstellenkonzentrationen $\sim 10^{-3}$ schon kleiner und bei den kleinsten noch zu merklicher Störleitung führenden Konzentrationen ($\ll 10^{-3}$) um mehrere Zehnerpotenzen kleiner als die A-Konstante der Eigenleitung, deren theoretischer Absolutwert bei 1000°K etwa $2 \cdot 10^4\ \Omega^{-1}\,cm^{-1}$ beträgt.]

(Eingegangen am 17. Oktober 1935)

Thermospannung, Peltierwärme und Photospannung am Element Kupfer – Kupferoxydul – Kupfer

Von G. Mönch, Erlangen

(Aus dem Physikalischen Institut der Universität Erlangen)

Inhalt: Mitteilung von neuen experimentellen Ergebnissen über Thermospannungs-, Peltierwärme- und Photospannungsmessungen an der Zusammenstellung Metall–Cu_2O (bzw. Kuprit)–Metall.

Dieser Bericht erfolgt wie die Experimente im Rahmen der Arbeiten, die ein Verständnis für das elektrische Verhalten der elektronisch leitenden Halbleiter anstreben.

Thermospannung, Peltierwärme und Photospannung können hierzu einen wesentlichen Beitrag liefern.

1. Thermospannung: Auf Grund des Vorzeichens der Thermospannung entwickelte Carl Wagner[1]) die Defektleitung im Kupferoxydul. Wir haben demnach zwischen Halbleitern zu unterscheiden, die Defektleitung, Überschußleitung und wahrscheinlich auch solchen, die ein Gemisch aus beiden zeigen. Welche der drei Möglichkeiten für den Einzelfall in Frage kommt, darüber können unter Umständen das Vorzeichen und die absolute Größe des Halleffektes wie der Thermospannung Aufschluß geben.

2. Peltierwärme: Der Peltiereffekt kann einen Beitrag zu der Frage liefern, ob an der Grenze Halbleiter–Metall, also an einer Stelle, an der wir einen Übergang von Entartung zur Nichtentartung des Elektronengases haben, besondere Erscheinungen auftreten.

3. Photospannung: Durch Untersuchungen über die Photospannung besteht die Möglichkeit, Einsicht in die Elektronenabspaltung durch Licht und die Elektronendiffusion in Halbleitern zu bekommen. Bisher haben derartige Versuche kaum zum Verständnis des Leitfähigkeitsmechanismus beigetragen, da bei den Untersuchungen vorwiegend natürliche Kristalle benutzt wurden und ein grundsätzlicher Unterschied z. B. zwischen Kuprit und künstlichem Cu_2O zu bestehen scheint, der die Erfahrung an einem Material nicht auf das andere übertragen läßt. Hier kommt es auf die Vorgänge im sauberen, künstlichen, wenn möglich einkristallinen Material und nicht auf die im natürlichen, verunreinigten Kristall an.

Zu diesen drei Punkten: 1. Thermospannung, 2. Peltierwärme, 3. Photospannung, bringe ich — mit Beschränkung auf Kupferoxydul — einige Beiträge.

I. Thermospannung[2])

Bei der Berechnung der Thermospannung des Elementes Metall-Halbleiter-Metall setzt sich das Gesamtpotential aus Integralen zusammen, die sich über Strecken gleichen Materials (Volumeneffekte) und über die Übergangsstellen Metall-Halbleiter (Grenzeffekte) erstrecken[3]). Die numerische Auswertung zeigt, daß die Integration über die Metallteile Größen ergibt, die gegenüber den übrigen zu vernachlässigen sind. Es bleiben nur die durch den Halbleiter mit Temperaturgefälle bedingten Potentiale übrig, also solche, die sich durch Integration über Wege ergeben, auf denen eine Änderung der Elektronenkonzentration stattfindet. Den Verlauf der Elektronenkonzentration im gesamten Element (für eine Temperaturdifferenz von 100°) zeigt Abb. 1. An den Grenzen Metall–Halbleiter springt die Konzentration, im Halbleiter ändert sie sich kontinuierlich. Dementsprechend setzt sich die gesamte Thermospannung aus zwei Grenzpotentialen und einem Volumenpotential zusammen. Die Summe der Grenzpotentiale E_G läßt sich berechnen nach dem Ansatz[4]):

$$E_G = \sum \frac{k}{\varepsilon} T \ln A\,,$$

worin für Metalle (Entartung):

$$\ln A = c_1 \frac{n^{-\frac{2}{3}}}{T} - c_2 T\, n^{-\frac{2}{3}}\,,$$

für Halbleiter (Nichtentartung): $A = \text{konst} \cdot n\, T^{-\frac{3}{2}}$ (n = Elektronenkonzentration, T = absolute Temperatur, c_1, c_2 = Konstanten) zu setzen ist. Be-

[1]) C. Wagner, Phys. Zeitschr. **32** (1931), 641; C. Wagner u. H. Dünwald, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **17** (1932), 467; **22** (1933), 212.

[2]) Die ausführliche Beschreibung der Versuche und Berechnungen erscheint in den Annalen der Physik.

[3]) G. Mönch, Zeitschr. f. Phys. **83** (1933), 247.

[4]) Gl. [3], Zeitschr. f. Phys. **83** (1933), 249.

rücksichtigt muß ferner werden, daß n noch eine Funktion der Leitfähigkeit und der freien Weglänge ist.

Der Volumeneffekt E_V in Volt berechnet sich aus[5])

$$E_V = V \ln \frac{T''}{T'},$$

worin V eine Größe ist, die in der Beziehung für die Elektronenkonzentration,

$$n = n_\infty e^{-\frac{\varepsilon V}{kT}},$$

im Exponenten steht.

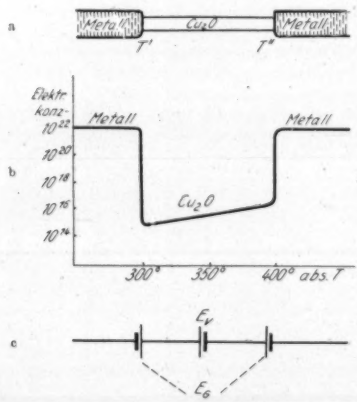


Abb. 1

a) Schematische Darstellung eines Thermoelementes Metall–Kupferoxydul–Metall mit „Lötstellen" der Temperaturen T' und T''

b) Verlauf der Elektronenkonzentration im Element Metall–Kupferoxydul–Metall für n(Metall) $= 10^{22}$, n(Kupferoxydul) $= n_\infty e^{-\frac{\varepsilon V}{kT}}$ ($n_\infty = 10^{20}$, $V = 0{,}3$ Volt) und $T' = 300^0$, $T'' = 400^0$ absol. Temp.

c) E_G = Summe der Grenzpotentiale, E_V = Volumenanteil der gesamten Thermospannung

E_G und E_V durch $(T'' - T')$ dividiert ergeben zusammen die Thermospannung pro Grad. Einen Vergleich der Rechnung mit der Messung gibt Abb. 2 wieder.

Aus der Übereinstimmung von Berechnung und Messung läßt sich folgendes entnehmen:

a) Unter Voraussetzung der Richtigkeit des theoretischen Ansatzes besteht kein Anlaß, außer der Defektleitung noch einen Leitungsanteil an Überschußleitung anzunehmen.

[5]) Gl. [7] (im wesentlichen), Zeitschr. f. Phys. **83** (1933), 251.

b) Die Größe des Grenz- und Volumenanteiles ist für die einzelnen Proben ganz verschieden. Es kann der eine wie der andere überwiegen. Die früheren Vogtschen Proben zeigen einen vorherrschenden Volumeneffekt (Probe 6), so daß ich seinerzeit[6]) behaupten konnte, daß der Grenzflächeneffekt zu vernachlässigen sei. Die größere Verschiedenheit der jetzt herstellbaren Versuchsproben erweitert die Vorstellung bezüglich der Teilnahme von Grenzfläche und Volumen.

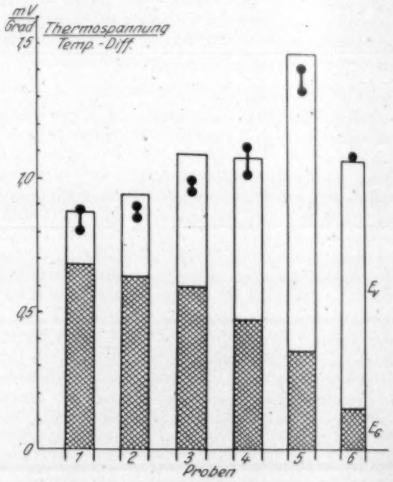


Abb. 2. Vergleich von berechneter und gemessener Thermospannung am Element Cu–Cu_2O–Cu für sechs verschiedene Proben

Meßpunkte für 1 Element, wenn einmal die eine, dann die andere „Lötstelle" erwärmt wird

Die Höhe des Rechtecks gibt den Grenzflächenanteil wieder

Die Höhe des Rechtecks gibt den Volumenanteil wieder

II. Peltierwärme[7])

Der Peltiereffekt am Element Halbleiter-Metall tritt an der Grenze auf. Er ist proportional dem Strom und der Zeit seines Durchganges, außerdem proportional $T \ln A$, im wesentlichen also proportional der absoluten Temperatur T. Abb. 3 zeigt die gemessene und die theoretisch zu erwartende Abhängigkeit.

Folgerung: Es besteht kein Grund, ein „abnormes" Verhalten der Grenze Halbleiter-Metall, also des Überganges von Nichtentartung zur Entartung anzunehmen.

[6]) G. Mönch, Zeitschr. f. Phys. **83** (1933), 247.

[7]) Einzelheiten erscheinen in der Zeitschrift für Physik.

III. Photospannung[8])

Ich fasse kurz die bisherigen Erfahrungen zusammen:

1. Bei Erwärmung der Übergangsstelle Cu_2O–Metall bzw. Kuprit–Metall tritt eine Thermospannung auf, und zwar wird im statischen Fall das an der heißen Stelle gelegene Metall negativ aufgeladen.

2. Bei Belichtung der gleichen Stelle — statt der Erwärmung — kann im Falle des Kuprits eine Kristallphotospannung beobachtet werden, deren Vorzeichen umgekehrt ist. Das Metall an der belichteten Stelle wird im statischen Fall positiv aufgeladen.

3. Der gleiche Versuch am künstlichen Cu_2O läßt keine Spannung beobachten, selbst wenn das Verhältnis der Leitfähigkeiten des belichteten und

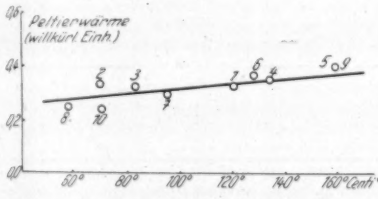


Abb. 3. Peltierwärme in willkürlichen Einheiten am Element Cu–Cu_2O–Cu in Abhängigkeit von der Temperatur. 1—10 Reihenfolge der Messungen
——: T-proportionale Gerade

unbelichteten Zustandes σ_b/σ_u so groß ist, daß nach der Beziehung $k/\varepsilon\, T \ln \sigma_b/\sigma_u$, die für den Fall 2 zu gelten scheint, die entstehende Spannung noch reichlich durch die Meßgenauigkeit zu erfassen wäre[9]).

Beschränken wir uns auf Kuprit, so entstehen durch Erwärmung oder durch Belichtung Spannungen, deren Vorzeichen entgegengesetzt sind. In der Leitfähigkeit wirkt sich Belichtung und Erwärmung gleich aus, sie erhöhen die Leitfähigkeit. Erwärmung und Belichtung lösen Elektronen aus, die als Leitungselektronen in Erscheinung treten.

Es wäre hier, und das mit aller Vorsicht gesagt, der Fall plausibler, daß Licht und Erwärmung einen Effekt mit gleichem Vorzeichen hervorbringen. Das ist beim Kuprit nicht der Fall. Beim polykristallinen, künstlichen Cu_2O ist überhaupt kein Kristallphotoeffekt vorhanden.

Hierzu kann ich folgende Ergänzung bringen: Bei der Temperatur der flüssigen Luft tritt bei der Belichtung der einen Elektrode eine Spannung auf, die das gleiche Vorzeichen hat wie die Thermospannung. Ob ich also bei dieser tiefen Temperatur eine Elektrode erwärme oder belichte, es ergibt sich ein im Vorzeichen gleicher Effekt[10]).

Dieser „Halbleiterphotoeffekt" ließe sich wegen seines Vorzeichens auch als Sperrschichtphotoeffekt deuten. Dagegen spricht jedoch, daß zwar bei tiefen Temperaturen eine Sperrschicht auftritt, diese aber an der dunklen Stelle liegt und den Effekt nicht beeinflussen kann, weil die Elektronen nicht zur dunklen Stelle diffundieren können[11]). Außerdem tritt der Effekt auch dann auf, wenn die dunkle Stelle auf Zimmertemperatur gehalten wird.

Eine Klärung der hier gemachten Beobachtung können erst weitere Versuche bringen. Ich bin geneigt, hierin das Gegenstück zum Thermoeffekt zu sehen.

Im Anschluß hieran ergeben sich neue Fragen und genügende Möglichkeiten für weitere Experimente.

[8]) Eine ausführliche Veröffentlichung erscheint in der Zeitschrift für Physik.

[9]) G. Mönch u. R. Stühler, Zeitschr. f. Phys. **91** (1934), 253; G. Mönch, Zeitschr. f. Phys. **91** (1934), 264.

[10]) Die Größe des Effektes betrug bei mäßiger Belichtung $^1/_{100}$—$^1/_{10}$ Volt. Es besteht keine Schwierigkeit, auf diesem Wege eine Spannung von 0,5 Volt zu erzeugen. Von einer Beobachtung ähnlicher Art, wenn auch von ganz anderer Größenordnung, berichten D. Nasledow und L. Nemenow [Zeitschr. f. Phys. **81** (1933), 597]: „Bei der Abkühlung der Probe auf die Temperatur der flüssigen Luft wurden kleinere Ablenkungen des Elektrometers (Empfindlichkeit $4 \cdot 10^{-8}$ Volt pro Skalenteil) nach der einen oder anderen Seite beobachtet, je nachdem, welche Hälfte der Probe belichtet wurde." Die russischen Verfasser deuten die beobachtete Spannung als Sperrschichtphotoeffekt.

[11]) D. Nasledow u. L. Nemenow, Phys. Zeitschr. d. Sowjetunion **7** (1935), 513.

(Eingegangen am 15. Oktober 1935)

Berechnung der Größe und Druckabhängigkeit von Ionen-Fehlordnungsenergien und Beweglichkeiten in Kristallen

Von W. Jost, Hannover

Inhalt: Auf Grund der Vorstellungen von Schottky und Verf. werden die Fehlordnungsenergien und damit die Zahl der wanderungsfähigen Ionen in Kristallen abgeschätzt. Weiter wird gezeigt, daß zur Deutung des Faktors A in der empirischen Leitfähigkeitsformel $\varkappa = A\, e^{-B/T}$ spezielle Annahmen notwendig sind, die eine beobachtbare Abhängigkeit von $\varkappa$ vom Druck voraussagen lassen.

Die Rolle der Fehlordnungserscheinungen für die Ionenleitung von Kristallen ist bereits in dem Vortrag von C. Wagner behandelt worden. Obwohl die formale Theorie eines speziellen Falles schon vor 10 Jahren von Frenkel[1]) gegeben wurde, und obwohl die allgemeine Theorie von Wagner und Schottky[2]) schon seit längerem vorliegt, scheiterte

[1]) I. Frenkel, Zeitschr. f. Phys. **35** (1926), 652.

[2]) C. Wagner u. W. Schottky, Zeitschr. f. physikal. Chem. B **11** (1930), 163; C. Wagner, Zeitschr. f. physikal. Chem., Bodenstein Festb. S. 177 (1931); Zeitschr. f. physikal. Chem. B **22** (1933), 181.

zunächst eine Berechnung von Fehlordnungsenergien. Es handelt sich dabei um folgende Schwierigkeit, wenn wir die Überlegungen von Anfang an nur an zwei spezielle Fehlordnungsmöglichkeiten anknüpfen, die nach einer neueren Arbeit von Schottky[3]) für Gitter vom Typus des NaCl einzig zur Diskussion stehen.

Diese beiden Möglichkeiten sind:

a) Ionen, etwa Na^+-Ionen im NaCl-Gitter, werden von ihrem normalen Platz entfernt und im „Zwischengitterraum" untergebracht, wofür nur das Zentrum eines Elementarwürfels, dessen Ecken abwechselnd mit Na^+- und Cl^--Ionen besetzt sind, in Frage kommt. Leitung kommt zustande durch Wanderung der Ionen im Zwischengitterraum, wobei diese noch eine gewisse Energieschwelle zu überwinden haben, und durch Wandern von Löchern, d. h. Nachrücken benachbarter Ionen auf leere Plätze.

b) Na^+-Ionen werden von ihren normalen Plätzen entfernt und außen an den Kristall angebaut; das geht wegen der Elektronenneutralitätsbedingung nur, wenn gleichzeitig auch Cl^--Ionen entfernt und außen angebaut werden. Es existieren also nur Löcher; sowohl $\boxed{Na^+}$- als $\boxed{Cl^-}$-Löcher können wandern, jedoch mit verschiedener Schwellenenergie. Wir wollen die beiden Fälle im folgenden auch als Fehlordnung nach Frenkel und Fehlordnung nach Schottky unterscheiden.

In beiden Fällen erhält man für den Bruchteil der fehlgeordneten Ionen:

$$\sim e^{-\frac{E_f}{2RT}},$$

wenn E_f die Fehlordnungsenergie (pro Mol) ist; für eine allgemeine Ableitung sei auf Wagner und Schottky verwiesen. Der Faktor $^1/_2$ im Exponenten kommt analog zustande wie beim Dissoziationsgleichgewicht eines zweiatomigen Gases, wie man am einfachsten aus der kinetischen Ableitung Frenkels ersieht. Für E_f erhält man in erster Näherung die Gitterenergie, wie man z. B. im Fall a) ganz einfach sieht, da zur Entfernung eines Ions von seinem normalen Platz der Betrag der Gitterenergie aufzuwenden ist und da die potentielle Energie des Ions im Zwischengitterraum aus Symmetriegründen $= 0$ ist. Damit würde aber die Fehlordnungsenergie viel größer, als sie mit experimentellen Bestimmungen der Leitfähigkeit verträglich ist, und das schien gegen Vorliegen einer Gitterleitfähigkeit überhaupt zu sprechen.

Das ist aber nur scheinbar so, denn in Wirklichkeit ist ein ganz wesentlicher Energiebeitrag unberücksichtigt geblieben, wie ich vor 2 Jahren zuerst zeigen konnte[4]).

[3]) W. Schottky, Die Naturwiss. **23** (1935), 656; Zeitschr. f. physikal. Chem. B **29** (1935), 335.

[4]) Journ. chem. Physics **1** (1933), 466.

Die Überlegung ist vollkommen analog der für den Auflösungsvorgang von Ionenkristallen. Daß ein Kristall sich in Wasser löst, obwohl zur Vernichtung der Gitterstruktur der Betrag der Gitterenergie zuzuführen ist, rührt daher, daß beim Einbringen der Ionen in das Lösungsmittel Energie gewonnen wird infolge der Polarisation des Dielektrikums, im Wasser also im wesentlichen infolge Anlagerung und Orientierung der Wasserdipole um die Ionen. Ähnliches tritt auf, wenn man Löcher oder Zwischenionen in einen Kristall einbringt; die Energieabnahme infolge Polarisation des Dielektrikums in der Umgebung solcher Fehlordnungsstellen ist so beträchtlich, daß sie den sonstigen Energieaufwand bei der Erzeugung von Fehlstellen weitgehend kompensieren kann. Im ungestörten Kristall spielt die Polarisationsenergie deshalb keine Rolle, weil die Felder der umgebenden Ionen an den Orten der einzelnen Ionen sich gegenseitig aufheben. Berechnet man die Polarisationsenergie roh mit demselben Ansatz, den Born bei der Berechnung der Hydratationswärmen benutzt hat, nämlich als Differenz der Energien des elektrischen Feldes um ein Ion mit und ohne umgebendes Dielektrikum, so erhält man für diese in der Umgebung einer Fehlstelle:

$$E_{\text{pol}} = -\frac{1}{2}\,\frac{e^2}{r}\left(1-\frac{1}{\varepsilon}\right).$$

Berücksichtigt man für ε nur den aus der Refraktion entnommenen Beitrag ($\sim 2{,}25$) und setzt für r den halben Gitterabstand, so wird für 1 Loch + 1 Zwischenion bzw. für 2 Löcher:

$$E_{\text{pol}} \sim -1{,}11\,\frac{e^2}{a},$$

kompensiert also etwa $^2/_3$ der Gitterenergie; für große Werte von ε kann die Gitterenergie fast völlig kompensiert werden, besonders wenn man bedenkt, daß der von der Verrückung der Ionen gegeneinander herrührende Energiebeitrag noch unberücksichtigt ist. Eine mehr als größenordnungsmäßige Übereinstimmung bei der Berechnung der Fehlordnungsenergie ist vorläufig noch nicht erzielt, da diese als kleine Differenz auftritt. Eine genauere Berechnung, bei der natürlich die Bornschen Abstoßungskräfte und van der Waalsschen Kräfte, sowie der Einfluß von Verrückungen in der Umgebung von Fehlstellen zu berücksichtigen sind, ist schwieriger, als es zunächst den Anschein haben mag[5]). Aber auch jetzt lohnt es sich schon, die Rechnungen um eine Näherung weiter zu treiben, weil die dann erreichte Genauigkeit bei manchen Fragen schon definitive Schlüsse zuläßt.

Zunächst ist es unter gewissen Voraussetzungen möglich, zwischen Fall a) und b) zu unterscheiden, wie unter Verwendung und Weiterführung der

[5]) Vgl. dazu W. Jost, a. a. O. sowie eine demnächst erscheinende Veröffentlichung.

Überlegungen von Schottky gezeigt werden soll. Qualitativ sieht man, daß gegenüber b) (nur Löcher) der Fall a) (Löcher und Zwischenionen) dadurch benachteiligt ist, daß zum Einbringen eines Ions in den Zwischengitterraum eine beträchtliche Abstoßungsenergie aufzuwenden ist; dafür wird aber auch wieder mehr Polarisationsenergie gewonnen. Welcher Energiebeitrag überwiegt, hängt ab vom Größenverhältnis und den Polarisierbarkeiten der Ionen. Bei gleich großen Ionen und kleinem ε liegt der Schottkysche Fall b) vor. Die Voraussetzungen dafür sind sicher erfüllt z. B. bei KF, mit großer Wahrscheinlichkeit auch bei den übrigen Alkalihalogeniden. Der umgekehrte Fall könnte bei den Silberhalogeniden verwirklicht sein, doch läßt sich das bis jetzt nicht mit Sicherheit sagen (α-Jodsilber hat eine Sonderstellung). Hervorgehoben sei, daß immer die Fehlordnungsenergie für eine Ionenart nach a) um so kleiner sein muß, je größer die Dielektrizitätskonstante und je kleiner das betreffende Ion ist. Daraus folgen die bekannten Tatsachen einseitiger Ionenwanderung.

Mit der Berechnung von Fehlordnungsenergien ist aber erst ein Schritt zur Berechnung der elektrolytischen Leitfähigkeit getan. Es bleibt als zweiter Schritt die Berechnung der Beweglichkeit der fehlgeordneten Ionen bzw. der Löcher. Von vornherein sieht man, daß dabei eine gewisse Schwellenenergie U zu überwinden sein wird. Eine Überschlagungsrechnung ergibt, daß diese Schwellenenergie von derselben Größenordnung wie die Fehlordnungsenergie sein wird.

Unter der Voraussetzung, daß ein Zwischenion oder Loch bei genügender Energie sich um einen Gitterabstand fortbewegen kann, läßt sich der Faktor A der Leitfähigkeitsformel $\varkappa = A\, e^{-B/T}$ berechnen. A wird von der Größenordnung 10 bis maximal 100, wenn $\varkappa$ in Ω^{-1} cm^{-1} gemessen wird. In einer Reihe von Fällen stimmt das mit der Erfahrung überein, vielfach sind aber die in der empirischen Leitfähigkeitsformel auftretenden Faktoren um bis zu 4 Zehnerpotenzen größer als der theoretische Maximalwert. Nun spielt in der Schwellenenergie U die Bornsche Abstoßungsenergie eine wesentliche Rolle, da U ja die Arbeit mißt, die notwendig ist zum Hindurchquetschen eines Ions zwischen seinen Nachbarn. Da diese Abstoßungsenergie, etwa wie die reziproke neunte Potenz des Abstandes variiert, so muß U indirekt verhältnismäßig stark von der Temperatur abhängen. Berücksichtigung dieses Einflusses liefert einen Faktor neben der e-Potenz, der tatsächlich mehrere Zehnerpotenzen ausmachen kann[6]). Ist diese Deutung der anormal hohen A-Faktoren richtig, so muß sich die Leitfähigkeit auch merklich ändern bei Änderung der Gitterkonstanten durch isotherme Kompression. Man kann den zu erwartenden Effekt annähernd vorausberechnen und findet, daß z. B. bei Temperaturen von einigen 100° und einem Druck von 300 Atm. die Leitfähigkeit um mehrere Prozent abnehmen muß. Auf Grund von Versuchen, die wir daraufhin ausgeführt haben, läßt sich jetzt schon mit Sicherheit sagen, daß ein solcher Effekt mit richtigem Vorzeichen und in der richtigen Größenordnung vorliegt. Allerdings ist zu betonen, daß noch ein weiterer Druckeinfluß bestehen kann. Die obigen beiden Fehlordnungsmöglichkeiten a) nach Frenkel und b) nach Schottky unterscheiden sich ja dadurch, daß nach Frenkel die Fehlordnung in I. Näherung ohne Volumänderung des Kristalls vor sich geht, während nach Schottky für jede Fehlstelle der Kristall um einen neuen Gitterpunkt vergrößert werden muß. Wegen dieser Volumenzunahme bei Fehlordnung muß Drucksteigerung den Fehlordnungsgrad verringern, und das gibt ebenfalls einen Effekt von derselben Größenordnung wie der oben berechnete. Der beobachtete Effekt kann daher eine Überlagerung beider Einflüsse sein. Es ist bemerkenswert, auch im Hinblick auf weitere Folgerungen, daß es im Prinzip möglich sein muß, beide Einflüsse voneinander zu trennen.

Der Frenkelsche und der Schottkysche Fall unterscheiden sich nämlich noch in einem weiteren wesentlichen Punkt[7]).

In jenem Falle kann sich Gleichgewicht einstellen, ohne daß Ionenverschiebungen über größere Strecken im Kristall notwendig sind; dagegen in diesem müssen zur Gleichgewichtseinstellung immer leere Plätze entweder von den Grenzflächen in den Kristall oder umgekehrt diffundieren, und das ist ein Vorgang, der Zeit braucht. Selbst wenn man keinen makroskopischen Idealkristall hat, wird bei nicht zu hohen Temperaturen die Gleichgewichtseinstellung meßbare Zeiten erfordern, bei niederen Temperaturen aber nur unmeßbar langsam erfolgen können. D. h.: kühlt man einen Kristall mit reiner Lochleitung ab, so wird bei hohen Temperaturen die Leitfähigkeit einer Ionenart gegeben sein durch

$$\varkappa = A\, e^{-\frac{E_{ff2}+U}{RT}};$$

bei fallender Temperatur muß dann das Fehlordnungsgleichgewicht einfrieren und die Leitfähigkeit übergehen in

$$\varkappa = A'\, e^{-\frac{U}{RT}};$$

in der graphischen Darstellung für $\log \varkappa$ ergibt das einen Kurvenverlauf mit zwei annähernd geradlinigen Ästen, wie er vielfach beobachtet ist. Damit wäre als notwendige Folgerung bei Fehlordnung nach Schottky diejenige Interpretation solcher Kurven abgeleitet, die bereits 1929 von Schottky und Wagner zur Diskussion gestellt worden ist.

[6]) W. Jost, Zeitschr. f. physikal. Chem. A **169** (1934), 129.

[7]) Ähnliche Überlegungen sind auch von C. Wagner angestellt worden.

Man darf den Schluß natürlich nicht umkehren und annehmen, daß bei einem solchen Kurvenverlauf unbedingt ein Mechanismus nach Schottky vorliegen müsse. Zur Entscheidung dieser Frage sind immer weitere Experimente nötig.

Ebenso wird nun die Gleichgewichtseinstellung bei konstanter Temperatur, wenn durch Druckänderung das Gleichgewicht verschoben wird, Zeit brauchen, die in einem geeigneten Temperaturintervall meßbar sein muß. Auf diese Weise sollte es möglich sein, zwischen beiden Leitungsmechanismen zu unterscheiden.

Zum Schluß sei noch auf eine weitere Konsequenz der Fehlordnungsvorstellungen hingewiesen. Ein temperaturabhängiger Fehlordnungsgrad bedingt eine zusätzliche spezifische Wärme, die nicht immer vernachlässigbar zu sein braucht; für einen Fehlordnungsgrad von 1 v. H., der sicher vorkommen kann, ergäbe das eine zusätzliche spezifische Wärme von ~ 1 cal/Mol, bei 10 v. H. Fehlordnung, was durchaus noch im Bereich des möglichen liegt, ~ 2 cal/Mol. Bei zweiatomigen Stoffen bedeutet das eine Erhöhung der Molekularwärme um ~ 10 bis 20 v. H. Sollte es in günstigen Einzelfällen gelingen, aus Messungen der spezifischen Wärmen Fehlordnungsenergien direkt zu bestimmen, so wäre das ein großer Gewinn für die weitere Behandlung dieser Vorgänge.

Zusammenfassung

Bei Berücksichtigung der Polarisationseffekte ist eine größenordnungsmäßige Berechnung der Fehlordnungsenergie von Ionen in Kristallen möglich. Obwohl die Rechnung nur Näherungscharakter trägt, reicht sie in manchen Fällen aus zur Entscheidung der Frage, ob Fehlordnung nach Frenkel oder Fehlordnung nach Schottky vorliegt. Weitere Folgerungen der Theorie, insbesondere der Einfluß des Druckes auf Leitfähigkeit und Fehlordnungsgrad, werden diskutiert.

(Eingegangen am 26. September 1935)

Über die elektrische Leitfähigkeit des Kupferoxyduls im Gleichgewicht mit seinen Nachbarphasen

Von F. Waibel, Berlin-Siemensstadt

(Mitteilung aus dem Zentral-Laboratorium des Wernerwerks der Siemens-Werke)

Inhalt: 1. Einleitung. 2. Temperkurve der Kaltleitfähigkeit von Kupferoxydul im Gleichgewicht mit der Cu-Phase. 3. Bildung der Sperrschicht beim Kupferoxydulgleichrichter. 4. Messungen des Gehaltes an gelöstem Sauerstoff.

1. Einleitung

Die elektrische Leitfähigkeit einer chemischen Verbindung hängt häufig davon ab, ob eine ihrer Komponenten in höherer oder geringerer Menge vorhanden ist, als die Formel angibt. So wissen wir vom Kupferoxydul Cu_2O, daß es bei Zusammensetzung streng nach der Formel ein reiner Isolator ist. Wenn bei ihm praktisch doch stets eine gewisse Leitfähigkeit beobachtbar ist, so ist dies darauf zurückzuführen, daß es immer im Überschuß gelösten Sauerstoff enthält, der vielleicht in Form von Kupferoxydstellen in das Kupferoxydulgitter eingebaut ist. Wir können Kupferoxydul herstellen, das durch Anreicherung mit Sauerstoff eine Kaltleitfähigkeit von etwa $1 \cdot 10^{-2}$ Ohm^{-1} cm^{-1} besitzt, aber auch durch Entziehung von Sauerstoff bis nahezu an die stöchiometrische Grenze herab ein Kupferoxydul mit einer Leitfähigkeit von unter $1 \cdot 10^{-10}$ Ohm^{-1} cm^{-1}.

Ich habe früher[1]) festgestellt, daß die Aufnahmefähigkeit für Sauerstoff, wenn das Kupferoxydul durch genügend langes Tempern mit Kupferoxyd in thermisches Gleichgewicht gebracht wird,

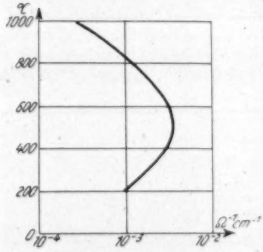


Abb. 1. Kaltleitfähigkeit von Kupferoxydul im CuO-Gleichgewicht

eine eigenartige Temperaturfunktion ist. Hierbei habe ich als Maß für die Sauerstoffaufnahme die jeweilig nach dem Tempern und Abschrecken innerhalb weniger Sekunden an massiven Kupferoxydulplatten gemessene Kaltleitfähigkeit angesehen. Diese hat im Tempergebiet von 400—500°C ein ausgesprochenes Maximum. Abb. 1 gibt die Temperkurve für solches mit dem CuO im Gleichgewicht befindliches Cu_2O wieder. Dieser Temperverlauf der Leitfähigkeit ist für den Trockengleichrichter sehr wichtig, da von ihm besonders dessen Widerstand in der Flußrichtung abhängt.

2. Temperkurve der Kaltleitfähigkeit von Kupferoxydul im Gleichgewicht mit der Cu-Phase

Andererseits ist die Sauerstoffaufnahme von Kupferoxydul, das sich im thermischen Gleichgewicht mit der anderen Nachbarphase, dem Kupfer, befindet, von besonderer Bedeutung für

[1]) F. Waibel, Wiss. Veröff. Siemenskonz. 10, H. 4 (1931), 65.

die Bildung der unipolar leitenden und lichtempfindlichen Sperrschicht. Das Ziel der Versuche, über die im folgenden berichtet wird, war die Bestimmung der Sauerstoffaufnahme im Temperaturgebiet von 100—1000°C durch Messung der Temperkurve der Kaltleitfähigkeit, ferner womöglich die Beobachtung des zeitlichen Verlaufs der Ausbildung der Sperrschicht bei der Temperung im Cu-Gleichgewicht, sowie die quantitative Bestimmung der Menge des aufgenommenen Sauerstoffes selbst. Bei diesen Untersuchungen stand ich in regem Gedankenaustausch mit Herrn Schottky.

Für die Bestimmung der Temperkurve der Leitfähigkeit wurden massive Kupferoxydulplatten vollkommen verkupfert und in Gruppen von je 12 Platten im Hochvakuum verschiedenen Glühtemperaturen zwischen 100—1000°C ausgesetzt. Hierbei mußte sich das Kupferoxydul, ganz gleich in welchem Ausgangszustande es sich befand, d. h. welcher Sauerstoffgehalt auch vorlag, ins thermische Gleichgewicht setzen mit dem es vollkommen umgebenden Kupfer. Die nötigen Temperzeiten für die Gleichgewichtseinstellung hängen dabei von den Diffusionszeiten, d. h. von Diffusionskonstante und Plattendicke ab. Die Ausgleichszeiten betrugen wenige Minuten bei den höchsten, viele Tage bei den tieferen Temperaturen. Die Konzentration des von der Kupferoxydulplatte schließlich aufgenommenen Sauerstoffes richtet sich jeweils nach dem bei der betreffenden Gleichgewichtstemperatur herrschenden Zersetzungsdruck des Systems Cu–Cu_2O. Um den Gleichgewichtszustand für die anschließende Messung der Kaltleitfähigkeit möglichst festzulegen, wurden die Platten von der Tempertemperatur aus möglichst rasch abgekühlt. Zu diesem Zwecke wurde das benutzte Quarzrohr mit Wasser abgeschreckt. Die Gebiete hoher Temperaturen wurden infolge der Abstrahlung in wenigen Sekunden durchlaufen. Für die Durchlaufung der tieferen Temperaturen dagegen waren wohl einige Minuten nötig, doch sind hier die Diffusionszeiten schließlich so groß, daß das Gleichgewicht wohl kaum durch langsames Abkühlen stark gestört werden konnte. Immerhin können besonders für das höhere Tempergebiet Meßfehler entstehen, falls die tieferen Temperaturen nicht rasch genug durchschritten werden. Zur Sicherheit wurde bei den Versuchsproben der Anfangszustand gewechselt, d. h. es wurden Ausgangsplatten benutzt mit anfänglich sehr großem und anfänglich sehr kleinem Sauerstoffgehalt. Die erkalteten Platten wurden nach der Temperung durch Ätzen von ihrer Kupferhaut befreit, mit nichtsperrenden Zuleitungselektroden versehen und auf ihre Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur untersucht.

Abb. 2 zeigt die Temperkurven für drei Plattengruppen. Bei der ersten Gruppe ging man von einem Anfangszustande starker Sauerstoffsättigung mit einer Leitfähigkeit von $4 \cdot 10^{-3}$ $Ohm^{-1}\,cm^{-1}$ aus. Die zweite Gruppe war im Anfangszustande sehr sauerstoffarm, entsprechend einer Leitfähigkeit von etwa $1 \cdot 10^{-7}$ $Ohm^{1}\,cm^{-1}$. Eine 24stündige Temperung beider Gruppen zwischen 100 und 600°C ändert die Leitfähigkeit teilweise vollständig. Bei den tieferen Temperaturen zwischen 100 bis

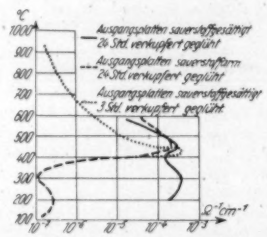


Abb. 2. Kaltleitfähigkeit von Kupferoxydul im Cu-Gleichgewicht

300°C bleiben die Platten unverändert. Im Gebiet zwischen 450—600° gleichen sich beide Plattengruppen aneinander an. Die Leitfähigkeit der gut leitenden Gruppe sinkt hier etwa auf den zehnten Teil. Die schlecht leitfähige Gruppe hebt ihr Niveau auf das 100- bis 1000-fache. In diesem Tempergebiet ist das thermische Gleichgewicht mit dem Cu ungefähr erreicht, dagegen ist es zwischen 100—300° kaum zu einer Änderung des Anfangszustandes gekommen, und dazwischen sehen wir die Wirkung einer nicht beendeten Gleichgewichtseinstellung. Es ist bemerkenswert, daß wenigstens bei der ersten Gruppe ein Maximum der Leitfähigkeit bei der Gleichgewichtstemperatur von 450° bereits klar angedeutet ist. Der Leitfähigkeitsabfall der zweiten Gruppe nach tieferen Temperaturen beweist für diese Feststellung nichts, da hier die unvollkommene Gleichgewichtseinstellung von etwa 400°C ab ein Absacken der Kurve vortäuschen kann.

Kurve 3 in Abb. 2 gibt die Temperkurve für hohe Temperaturen wieder. Die Ausgangsplatten dieser Gruppe waren wie die der ersten bestleitend. Die Temperzeit betrug 3 Stunden. Die Abweichung des Kurvenverlaufs gegenüber dem bei den beiden anderen Gruppen dürfte auf die Unvollkommenheit des Abschreckvorganges zurückzuführen sein.

Abb. 3 gibt zwei Temperkurven wieder für das untere Tempergebiet, gemessen an dünnen Cu_2O-Schichten. Es wurden für diesen Versuch Gleichrichterplatten mit einer 0,1 mm dicken Cu_2O-Schicht, auf Mutterkupfer aufgewachsen, genommen, um zu brauchbaren Diffusionszeiten zu kommen. Zuerst wurden die normal formierten

Platten durch eine Glühdauer von fünf vollen Tagen bei 490°C in das Cu-Gleichgewicht gebracht. Die in diesem Anfangszustand gemessenen Leitfähigkeiten schwankten in dem durch Schachtel 1 angegebenen Intervall. Dann wurden die Platten einer 72stündigen Temperung unterworfen bei verschiedenen Temperaturen und die Kaltleitfähigkeit erneut gemessen. Die Kurve 2 gibt die so erhaltene

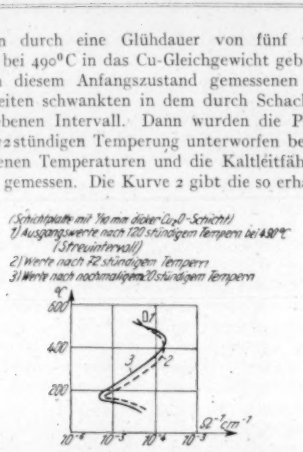


Abb. 3. Kaltleitfähigkeit von Kupferoxydul im Cu-Gleichgewicht

Leitfähigkeitseinstellung an. Es bildete sich bei 430°C ein ausgeprägtes Maximum aus. Der Abfall nach tieferen Temperaturen macht sich bis 175°C bemerkbar. Bis hierher ist zwar die Gleichgewichtseinstellung bestimmt nicht erreicht worden, aber die ursprüngliche Gleichgewichtsleitfähigkeit für 490°C hat sich doch erheblich geändert. Bei 100°C hat sich diese in der Versuchszeit noch gar nicht ändern können. Eine anschließende zweite ähnliche Glühung von 24 Stunden Dauer läßt das Maximumgebiet, wie die Kurve 3 zeigt, ungeändert, sie bringt aber den Kurvenast nach tieferen Temperaturen noch merklich zu erneutem Abbiegen.

3. Bildung der Sperrschicht beim Kupferoxydulgleichrichter

Die Feststellung des Leitfähigkeitsmaximums und damit der Sauerstoffaufnahme durch das mit Kupfer im Gleichgewicht befindliche Kupferoxydul bei 430° gibt uns eine Möglichkeit, die Bildung von Sperrschichten an der Grenzfläche Kupfer–Kupferoxydul bei etwas tieferen Temperaturen zu verstehen. Kühlt sich eine bei hoher Temperatur formierte Gleichrichterplatte mit einer auf dem Kupfer aufgewachsenen Schicht Kupferoxydul ab, so werden folgende Vorgänge an der Grenzfläche stattfinden. Das thermische Gleichgewicht ist während der Abkühlung nicht mehr in der ganzen Schicht vorhanden. Es kann sich vielmehr infolge der geringen Diffusionskonstanten immer nur eine gewisse engbegrenzte Nachbarzone des Oxyduls nahe der Grenzfläche jeweilig ins thermische Gleichgewicht setzen. Diese Zone muß um so dünner sein, je schneller die Abkühlung erfolgt, und sie wird mit abnehmender Temperatur immer mehr sich auf die unmittelbare Umgebung der Grenzfläche beschränken, da die Diffusionskonstante mit sinkender Temperatur stark abnimmt. Wir erhalten so entsprechend der Abkühlungsgeschwindigkeit und der Diffusionskonstanten einen schichtartigen Aufbau einer an das Mutterkupfer angrenzenden Schicht Kupferoxydul. Deren Teilschichten haben vom Oxydulinnern nach dem Mutterkupfer zu entsprechend der Gleichgewichtseinstellung nach dem Kupfer hin einen immer größer werdenden spezifischen Widerstand. Es kann sich z. B. die ganze Oxydulschicht noch für 430°C ins Gleichgewicht gesetzt haben. Dieses bleibt bei einer raschen Abkühlung bestehen. Nur die unmittelbar dem Kupfer benachbarten Atomschichten können sich z. B. noch bis zu 100°C herab ins Gleichgewicht mit dem Kupfer setzen. Im ganzen genommen haben wir also dann eine aufgewachsene Kupferoxydulschicht mit einer relativ großen Leitfähigkeit durch die ganze Schicht hindurch, nur an der Grenzfläche nach dem Kupfer hin hat die Leitfähigkeit der Schicht einen inhomogenen Aufbau mit stark erhöhtem spezifischen Widerstand, und diese Schicht ist eben die unipolar leitende und gleichzeitig lichtelektrisch wirksame Sperrschicht des Kupferoxyduls. Die Dicke der Sperrschicht, die Art ihres unsymmetrischen Aufbaues bzw. die Leitfähigkeitswerte in den einzelnen Teilschichten lassen sich weitgehend gesetzmäßig beeinflussen durch die thermische Vorbehandlung des Oxyduls, durch Regelung des Sauerstoffgehaltes sowie durch die Art und Weise des Abkühlungsvorganges.

Ich möchte diese Einflüsse an zwei Beispielen in Abb. 4 demonstrieren. Kurve 1 stellt die differentielle Widerstandscharakteristik für eine stark

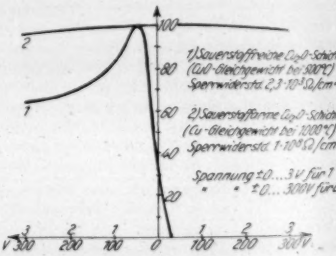


Abb. 4. Differentieller Widerstand von zwei Gleichrichterplatten

sauerstoffgesättigte Gleichrichterplatte mit rascher Abkühlung dar. Wir sehen den typischen Verlauf für einen Gleichrichter, hohe Widerstände für negative Spannungen an der Kupferoxydulschicht, ganz geringe Widerstände in umgekehrter Stromrichtung.

Daß man aber nicht ohne weiteres durch Oxydieren eines Kupferbleches einen Gleichrichter erhalten muß, zeigt die Widerstandskurve 2 für eine sauerstoffarme Gleichrichterplatte. Ihr Nullwiderstand ist etwa 10^5mal größer als bei der vorigen Platte, entsprechend der sehr geringen Leitfähigkeit der Schicht von nur etwa $1 \cdot 10^{-10}$ Ohm^{-1} cm^{-1}. Der Widerstand bleibt in beiden Stromrichtungen, bis zu 300 Volt gemessen, fast konstant. Eine ganz geringe Krümmung der Kurven oberhalb 100 Volt deutet an, daß sich eine kaum merkliche Sperrschicht ausgebildet hat; sie kann aber auch, wenigstens teilweise, auf eine Erwärmung der Platte durch die hohen Meßspannungen zurückgeführt werden.

Ich habe versucht, die Bildung der Sperrschicht an Kupferoxydulschichten, die ins Gleichgewicht mit dem Kupfer gebracht waren, während des Abkühlungsvorganges messend zu verfolgen. Bis jetzt ist das leider nicht gelungen. Infolge des immer kleiner werdenden Sauerstoffzersetzungsdruckes schied sich an der mit einer nichtsperrenden Gegenelektrode versehenen Gleichrichterplatte im Vakuum an der freien Oberfläche Kupfer aus, so daß während der Abkühlung ein Kurzschluß entstand und Widerstandsmessungen alsbald unmöglich wurden.

4. Messungen des Gehaltes an gelöstem Sauerstoff

Es ist von ganz besonderem physikalischen Interesse, den für die Leitfähigkeit verantwortlichen Sauerstoffgehalt wirklich zu kennen. Dessen Bestimmung wurde nach physikalischen Methoden in Angriff genommen. Massive Kupferoxydulplatten wurden bei verschiedenen Temperaturen zwischen 300—1000°C ins Gleichgewicht einerseits mit dem Kupfer, andererseits mit dem Oxyd gebracht. Es wurde nun versucht, den überschüssigen Sauerstoff durch Evakuieren der Proben bei 1000°C nach zwei Methoden gleichzeitig zu messen. Es wurde einmal jeweils der Gewichtsverlust der Platten mit der Waage bestimmt unter der Annahme, daß der gemessene Gewichtsverlust gleich dem durch das Evakuieren bewirkten Sauerstoffverlust ist. Außerdem wurden die entweichenden Gase durch eine Töplerpumpe abgepumpt und zur volumetrischen Messung in ein Ansatzrohr gebracht. Dieses Ansatzrohr enthielt ein Kupferband, das elektrisch geglüht werden konnte, so daß eine meßbare Trennung des Sauerstoffs von anderen Gasen unter Beobachtung der Druckverminderung durch das Glühen des Kupferbandes möglich war.

An gutleitenden Proben, die bei 450°C ins Gleichgewicht mit dem CuO gebracht worden waren, wurden volumetrisch O_2-Gehalte bestimmt, die CuO-Gehalten von etwa 0,1 Atomprozent im Cu_2O entsprechen. Das sind Werte, die erheblich kleiner sind als die von anderer Seite bestimmten. Dünwald und Wagner[2]) teilen Sauerstoffänderungen entsprechend etwa 0,1 Atomprozent CuO in Cu_2O mit, bestimmt aus der Sauerstoffaufnahme bei 1000°C unter Änderung der äußeren O_2-Drucke zwischen 16 und 64 mm. Die absoluten Sauerstoffgehalte des bei 1000° im Gleichgewicht mit CuO befindlichen Oxyduls würden aus ihren Messungen zu etwa 0,3 Atomprozent CuO in Cu_2O extrapoliert werden müssen. Jusé und Kurtschatow[3]) bestimmten auf chemischem Wege bis zu etwa 1 Atomprozent an bestleitenden Proben von Cu_2O, das in thermischen Gleichgewicht mit CuO war.

Ohne weiter auf die Einzelheiten meiner Messungen einzugehen, möchte ich vorläufig folgendes anführen. Ich halte nicht bloß die Werte von obigen Forschern für wesentlich zu hoch, sondern auch schon meine eigenen drei- bis zehnmal kleineren. Denn meine Bestimmungen an Cu_2O, das bei 450°C ins thermische Gleichgewicht mit Cu gebracht wurde und eine mittlere Kaltleitfähigkeit von $2 \cdot 10^{-4}$ Ohm^{-1} cm^{-1} hatte, erbrachten CuO-Gehalte, die unterhalb der Versuchsgrenze von 0,002 Atomprozent lagen. Wenn sowohl die 0,1 Atomprozent für das Cu_2O im CuO-Gleichgewicht wie die 0,002 Atomprozent für das Cu-Gleichgewicht richtig wären, müßte man einen noch unbekannten Leitfähigkeitsmechanismus für das Cu-getemperte Cu_2O annehmen. Und da liegt die Annahme näher, daß die CuO-Gehalte für CuO-getempertes Cu_2O zu hoch ausgefallen sind nicht nur bei mir, sondern auch bei obigen Forschern; bei Jusé und Kurtschatow vielleicht infolge Einlagerung von submikroskopisch verteiltem CuO in fester Phase zwischen den Einzelkristallen des Cu_2O, das nicht an der Leitfähigkeit teilnimmt und sich beim Entgasen zersetzt bzw. bei chemischer Bestimmung des zweiwertigen Cu mitgemessen wird.

Hier müssen weitere Versuche Aufklärung bringen. Es werden künftig, wie bei Dünwald und Wagner, die O_2-Gehaltsmessungen wiederholt an Cu_2O-Proben, die vorher zwecks Entfernung des interkristallin gebildeten CuO entgast und dann in einer O_2-Atmosphäre mit O_2 angereichert sind, wobei der O_2-Druck zwischen den Zersetzungsdrucken von CuO und Cu_2O gehalten wird. Solche Cu_2O-Proben sind dann zwar mit keiner der beiden Nachbarphasen im Gleichgewicht, aber vielleicht sind sie frei von der festen CuO-Phase.

Zusammenfassung

Kupferoxydul wurde in dem Temperaturbereich von 100—1000° C ins thermische Gleichgewicht mit der Kupferphase gebracht. Die elektrische

[2]) H. Dünwald u. C. Wagner, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **22** (1933), 212.
[3]) W. P. Jusé u. B. W. Kurtschatow, Phys. Zeitschr. d. Sowj.-Un. **2** (1932), 453.

Leitfähigkeit der abgeschreckten Proben wurde gemessen. Hierbei wurde ein Maximum der Kaltleitfähigkeit für das Tempergebiet von 400—500° C festgestellt, das in Analogie steht zum Maximum der Temperkurve für das CuO im Gleichgewicht befindlichen Kupferoxyduls. Die Bildung der Sperrschicht vom Kupferoxydulgleichrichter findet durch diese Feststellung eine physikalisch-chemische Erklärung, und zwar als eine bei der Abkühlung im unteren Ast der Temperkurve ($<400°$ C) entstehende dünne Kupferoxydulschicht geringer Leitfähigkeit mit inhomogenem Aufbau aus immer dünneren und weniger leitfähigen Teilschichten, je näher sie am Mutterkupfer liegen. Der Gehalt an gelöstem Sauerstoff wurde nach zwei physikalischen Methoden, durch Wägung und gasvolumetrisch bestimmt.

(Eingegangen am 16. Oktober 1935)

Glühelektronenemission und Elektronenleitung fester Körper

Von A. Gehrts, Berlin-Friedenau

(Mitteilung aus dem Reichspostzentralamt)

Inhalt: 1. Die Glühelektronenemission, eine reine Grenzflächenerscheinung. 2. Mengenkonstante und Austrittsarbeit der thorierten Wolframkathode. 3. Das Verhalten der Thor-Adsorptionsschicht. 4. Dipolschichttheorie. 5. Die Thor-Adsorptionsschicht als unmittelbare Elektronenquelle. 6. Zahlenmäßige Beziehungen zwischen Austrittsarbeit und Mengenkonstante. 7. Zusammenfassung.

1. Die Glühelektronenemission, eine reine Grenzflächenerscheinung

Die Glühelektronenemission fester homogener Körper (metallischer Leiter) ist eine Grenzflächenerscheinung. Energieanhäufungen in Oberflächenatomen, die bei einem Energieaustausch der Atome untereinander entstehen, veranlassen die Abspaltung von Glühelektronen seitens dieser Oberflächenatome. Die Statistik[1]) dieser Energieschwankungen liefert als Energieverteilungsgesetz die bekannte Fermibeziehung. Legen wir dieses Energieverteilungsgesetz zugrunde[2]), so erhalten wir für die Dichte I des Glühelektronensättigungsstromes in Abhängigkeit von der Temperatur T (in °K) die Beziehung (Glühelektronenemissionsgesetz):

$$\left.\begin{aligned} I = \frac{2\pi e m k^2}{h^2} \cdot T^2 \cdot e^{-\frac{W-\zeta}{kT}} = A \cdot T^2 e^{-\frac{w}{kT}} \\ = A \cdot T^2 e^{-\frac{b}{T}} . \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

[1]) A. Gehrts, Phys. Zeitschr. **35** (1934), 692—699.

[2]) Den Nachweis, daß bei der Aufstellung des Glühelektronenemissionsgesetzes die Fermiverteilung und nicht die Maxwellverteilung zugrunde zu legen ist, verdanken wir A. Sommerfeld, Zeitschr. f. Phys. **47** (1928), 1—32.

Die Mengenkonstante A hat dann (in technischen Einheiten gemessen) den Betrag:

$$A_0 = 60{,}2 \text{ Amp./cm}^2 \text{ grad}^2 , \quad (2)$$

in guter Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen:

Wolfram[3])	$A = 60{,}2$	Amp./cm² grad²	$b = 52600°$
Molybdän[3])	$A = 60{,}2$	„ „	$b = 51300°$
Tantal[3])	$A = 50{,}2$	„ „	$b = 47550°$
Niob[4])	$A = 57$	„ „	$b = 45900°$
Thorium[5])	$A = 70$	„ „	$b = 39400°$
Barium[6])	$A = 60$	„ „	$b = 24500°$

Die Abweichungen der Mengenkonstanten A vom Sollwert 60,2 Amp./cm² grad² liegen durchweg innerhalb der Fehlergrenzen der Messungen[7]).

Streng genommen muß die Glühelektronenemission in zwei Schritten verlaufen. Zunächst wird ein Elektron von einem Oberflächenatom abgespalten (Schritt 1); dadurch entsteht in der Oberfläche eine Feldstörung, die den Übergang eines Leitungselektrons zur Störungsstelle bedingt (Schritt 2). In homogenen metallischen Leitern ist sicher der für den Elektronendurchgang durch das Metall erforderliche Energieaufwand klein gegenüber der Elektronenaustrittsarbeit. Bei der Aufstellung des Glühelektronenemissionsgesetzes brauchen wir daher die Stromleitung innerhalb der Glühkathode nicht zu berücksichtigen; wir können die Kathode mit sehr guter Annäherung als idealen Leiter betrachten. Ein Zusammenhang zwischen Glühelektronenemission und Elektronenleitung ist also von vornherein nicht zu erwarten: Die Glühelektronenemission homogener fester, metallischer Leiter ist als reine Grenzflächenerscheinung zu behandeln.

2. Mengenkonstante und Austrittsarbeit der thorierten Wolframkathode

Glühkathoden, die aus einem Grundmetall (Trägermetall) bestehen, das mit einer einatomigen Fremdmetalladsorptionsschicht überzogen ist, zeigen nun ein abweichendes Verhalten gegenüber den homogenen Kathoden, und zwar in folgenden Beziehungen: a) Die Mengenkonstante hat einen vom Sollwert A_0 beträchtlich verschiedenen Wert und b) die Elektronenaustrittsarbeit hat einen anderen Betrag als die einer homogenen Kathode aus dem

[3]) S. Dushman, N. H. Rowe, J. Ewald u. C. A. Kidner, Phys. Rev. **25** (1925), 338—360; **29** (1927), 857—870.

[4]) H. B. Wahlin u. L. O. Sordahl, Phys. Rev. **44** (1933), 1030; **45** (1934), 886—889.

[5]) C. Zwikker, Physica **5** (1925), 249—260; Arch. Neerland. (3A) **9** (1925), 207—339; Proc. Amsterdam **29** (1926), 792—802.

[6]) A. L. Reimann, Thermionic Emission, London 1934, insbes. S. 81 u. 166.

[7]) Vgl. z. B. die Messungen an Wolfram-Molybdänlegierungen von H. Freitag u. F. Krüger, Ann. d. Phys. (5) **21** (1935), 697—742.

betreffenden Fremdmetall. Das bekannteste Beispiel einer solchen Oberflächenschichtenkathode ist die thorierte Wolframkathode. Bei voller Bedeckung mit Thoratomen (größter Dichte der einatomigen Thoradsorptionsschicht, entsprechend einem Bedeckungsgrad $\Theta = 1$) haben die Konstanten des Glühelektronenemissionsgesetzes für thoriertes Wolfram folgende Werte[8]):

$$\left.\begin{aligned} A &= 3{,}0 \text{ Amp./cm}^2\,\text{grad}^2; \\ b &= 30\,500^0 \quad (\varphi = 2{,}63 \text{ Volt}). \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

Es ist also die Elektronenaustrittsarbeit $b = 30\,500^0$ kleiner als die für eine homogene Thoriumkathode ($b = 39\,400^0$) und die Mengenkonstante hat einen Wert, der nur 5 v. H. des Sollwertes beträgt. Gehen wir aber von einer einatomigen Thorschicht zu einer mehrere Atome starken Schicht über (indem wir beispielsweise etwas Thorium aufdampfen), so wachsen die Größen A und b und nähern sich den Werten, die sie für eine homogene Kathode haben.

3. Das Verhalten der Thor-Adsorptionsschicht

Die abweichenden Werte der Mengenkonstanten A und der Elektronenaustrittsarbeit b, die wir bei einer thorierten Wolframkathode beobachten, müssen wir dann darauf zurückführen, daß die einatomige Thorgrenzschicht, der Ursprung der Glühelektronenemission, andere Eigenschaften aufweist, wenn sie als Adsorptionsschicht einem andersartigen Grundmetall (Wolfram) angelagert ist, als wenn sie die oberste Schicht einer homogenen Thoriumkathode gegen das Vakuum bildet.

Gibt $f(E_1)_{\mathrm{Th}}$ die Anzahl von Oberflächenatomen für eine homogene Thorkathode an, die in einem bestimmten Zeitpunkt irgendeine Energie E_1 aufweisen (bei der Temperatur T) und ist $f(E_1)_{\mathrm{W}}$ die entsprechende Anzahl für eine homogene Wolframkathode bei gleicher Temperatur:

$$\left.\begin{aligned} f(E_1)_{\mathrm{Th}} &= \frac{1}{e^{\frac{E_1 - \zeta\,(\mathrm{Th})}{kT}} + 1}\,; \\ f(E_1)_{\mathrm{W}} &= \frac{1}{e^{\frac{E_1 - \zeta\,(\mathrm{W})}{kT}} + 1}\,, \end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

wo $\zeta\,(\mathrm{Th})$ und $\zeta\,(\mathrm{W})$ die „Grenzenergien der Fermiverteilung" für Thor und Wolfram sind, dann ist $f(E_1)_{\mathrm{W}} \neq f(E_1)_{\mathrm{Th}}$, da $\zeta\,(\mathrm{W}) \neq \zeta\,(\mathrm{Th})$ ist. Im Temperaturgleichgewicht[9]) erhalten wir die gleichen Werte der statistischen Funktion $f(E)$ für beide Metalle nicht durch gleiche Werte E, sondern durch gleiche Werte der Gesamtenergie, also durch Energiewerte E_1 (für Wolfram) und E_2 (für Thor), die der Bedingung genügen:

$$E_1 - \zeta_{\mathrm{W}} = E_2 - \zeta_{\mathrm{Th}} \quad \text{oder} \quad E_1 = E_2 + (\zeta_{\mathrm{W}} - \zeta_{\mathrm{Th}}).$$

Ein solcher Gleichgewichtszustand $f(E_1) = f(E_2)$ setzt jedoch voraus, daß die Energiewerte E_1 und E_2 in beiden Metallen durch Energieaustausch gleichartiger Atome untereinander (d. h. Atome desselben Metalles) gebildet und geändert werden, oder mit anderen Worten, daß wir es mit homogenen Metallen zu tun haben.

Anders liegen jedoch die Verhältnisse, wenn das Thor nur eine einatomige („zweidimensionale") Adsorptionsschicht auf Wolfram bildet. Wie die Emissionsmessungen (Elektronensättigungsstrom in Abhängigkeit von dem Thorbedeckungsgrad) zeigen, können wir bei einer solchen einatomigen Thoradsorptionsschicht auch im Falle größtmöglicher Thorbedeckung von einem Energieaustausch der Thoratome untereinander kaum sprechen. Ein jedes Thoratom ist an zwei darunter liegende Wolframatome gekettet. Energieänderungen der adsorbierten Thoratome können also im wesentlichen nur durch einen Energieaustausch mit jenen Wolframatomen erfolgen. Im Gleichgewichtszustand muß dabei im Mittel in jedem Zeitelement ebensooft Energie im Betrage E', E'', E''' ... von den Wolframatomen zu den Thoratomen übergehen wie in umgekehrter Richtung; der Gleichgewichtszustand kann also nicht durch die Beziehung: $E_1 = E_2 + (\zeta_{\mathrm{W}} - \zeta_{\mathrm{Th}})$ gekennzeichnet werden.

4. Dipolschichttheorie

Es ist wohl als sicher bewiesen[10]) anzusehen, daß Alkalimetallatome und ebenso Barium- und Thoriumatome bei der Adsorption auf Wolframoberflächen polarisiert werden; die adsorbierten Fremdatome stellen wegen der im allgemeinen verschiedenen Anziehung des Trägermetalles auf ihre positiv oder negativ geladenen Teile mehr oder minder ausgeprägte elektrische Dipole dar. Die Polarisation der adsorbierten Metallatome kann in Grenzfällen (bei geeigneten Metallen und passend gewählter Temperatur) so weit gehen, daß die adsorbierten Atome in positive Ionen übergeführt werden. Die adsorbierte Schicht der Fremdmetallatome bildet also eine elektrische Doppelschicht an der Wolframoberfläche. Auf dieser Tatsache fußt jene Anschauung[11]) über die Wirkung einer adsorbierten Thorschicht auf die Elektronenemission, nach der die adsorbierten Thoratome die Austrittsarbeit des Wolframs durch Veränderung des elektrischen Potentialsprunges in der Oberfläche

[8]) S. Dushman u. J. W. Ewald, Phys. Rev. **29** (1927), 857—870; S. Dushman, Rev. of Modern Phys. **2**, H. 4 (1930), 381—476, insbes. S. 403, Tab. X.

[9]) C. Eckart, Zeitschr. f. Phys. **47** (1928), 38—42.

[10]) Vgl. z. B. J. H. De Boer u. C. F. Veenemans, Physica **1** (Juli 1934), 753—762 (mit ausführlicher Literaturangabe); R. W. Gurney, Phys. Rev. **47** (1935), 479—482.

[11]) I. Langmuir, Phys. Rev. **22** (1923), 357—398; K. H. Kingdon, Phys. Rev. **24** (1924), 510—522.

beeinflussen. Diese Dipolschichttheorie ermöglichte es, aus Sättigungsstrommessungen den Bedeckungsgrad der Wolframoberfläche mit Thoratomen zu berechnen. Die Abweichungen der Mengenkonstante A vom Sollwert A_0 werden dann durch eine in erster Näherung lineare Abhängigkeit des Doppelschichtpotentialsprunges von der Temperatur[12]) erklärt. Bei dieser makroskopischen Betrachtungsweise werden die Wolframatome als die eigentlichen Elektronenspender angesehen. Die Versuche von Brüche und Mahl[13]) mit dem Elektronenmikroskop legen es jedoch nahe, die adsorbierten Thoratome selbst als unmittelbare Elektronenquellen zu betrachten.

5. Die Thor-Adsorptionsschicht als unmittelbare Elektronenquelle

Werden aber die Glühelektronen unmittelbar von den adsorbierten Thoratomen ausgesandt, dann setzt eine Berechnung des Glühelektronensättigungsstromes die Kenntnis der Fermiverteilung für die adsorbierte Thorschicht $f(E)_{\text{ads. Th.}}$ voraus. Bei ihrer Ermittlung ist aber die Energie η mit zu berücksichtigen, die zur Dipolbildung (oder zur Ausrichtung der Dipole) aufgewandt werden muß. Wie die Versuche lehren, erreichen wir bei Steigerung der Temperatur ein Gebiet (Aktivierungsgebiet), in dem die adsorbierten Thoratome eine mehr oder minder große Beweglichkeit längs der Wolframoberfläche erhalten und schließlich sogar abdampfen. Es muß also mit wachsender Temperatur η kleiner werden. In einem nicht zu großen Temperaturbereich (um die Meßtemperatur T_0 herum) können wir dann, einem Vorschlag von Zwikker[14]) folgend, η umgekehrt proportional zur absoluten Temperatur T setzen:

$$\eta = \frac{\gamma}{T} \tag{5}$$

oder bei Reihenentwicklung in der Nachbarschaft von T_0:

$$\eta = \frac{\gamma}{T_0} - \frac{\gamma}{T_0^2}(T - T_0) = \frac{2\gamma}{T_0} - \frac{\gamma}{T_0^2} \cdot T . \tag{6}$$

6. Zahlenmäßige Beziehungen zwischen Austrittsarbeit und Mengenkonstante

Eine Elektronenabspaltung, eine Glühelektronenemission, tritt nur bei dem Teil der Thoratome ein, bei denen die Energie E_1 in einem bestimmten bevorzugten Freiheitsgrad das Elektron befähigt, die Austrittsarbeit zu leisten, d. h. für $E_1 \geqq W$. Die gemessene Austrittsarbeit w (Th) ist der Unterschiedsbetrag zwischen dieser Größe und der Grenzenergie der Fermiverteilung ζ (Th). Bei einer einatomigen adsorbierten Fremdatomschicht tritt hierzu noch die Energie η der Dipolbildung. Wir erhalten also für den Glühelektronensättigungsstrom die Beziehung:

$$\left.\begin{aligned} I &= A_0 T^2 e^{-\frac{W - \zeta(\mathrm{Th}) + \eta}{kT}} \\ &= A_0 e^{\frac{\gamma}{kT_0^2}} \cdot T^2 \cdot e^{-\frac{w + \frac{2\gamma}{T_0}}{kT}} . \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Bei Messungen der Elektronenaustrittsarbeit und der Mengenkonstante tritt das Glied $2\gamma/T_0$ in einer Änderung der Austrittsarbeit und der Faktor $e^{\frac{\gamma}{kT_0^2}}$ in einer Änderung der Mengenkonstanten in Erscheinung. Im Falle Thor–Wolfram ist somit:

$$\frac{2\gamma}{kT_0} = -\{b\,(\mathrm{Th}) - b\,(\mathrm{ads.\ Th.})\} = -\,8900^0 , \tag{8}$$

da b (Th) $-$ b (ads.Th.) die durch die Dipolbildung hervorgerufene Änderung der Austrittsarbeit ist. Hieraus folgt, wenn wir $T_0 = 1500^0$ K annehmen:

$$e^{\frac{\gamma}{kT_0^2}} = e^{-\frac{8900}{2 \cdot 1500}} = e^{-2{,}97} = 0{,}051 , \tag{9}$$

also in guter Übereinstimmung mit den Messungen:

$$A = A_0 \cdot e^{\frac{\gamma}{kT_0^2}} = 60{,}2 \cdot 0{,}051 = 3\,\mathrm{Amp./cm^2 grad^2} . \tag{10}$$

Der hier für Thor–Wolfram zahlenmäßig erfaßte Zusammenhang zwischen dem Betrage der Mengenkonstanten und der Austrittsarbeitserniedrigung ist ein Einzelfall einer allgemeineren, durch zahlreiche Beobachtungen gestützten Gesetzmäßigkeit, nach der bei Oberflächenschichtenkathoden stets eine Erniedrigung der Austrittsarbeit von einer Verkleinerung der Mengenkonstanten begleitet ist und eine Erhöhung von einer Vergrößerung. Es ist $\ln A$ eine lineare Funktion[15]) der Austrittsarbeit b:

$$\ln A = \mu + \nu\, b . \tag{11}$$

Nach Gl. (10) und Gl. (8) ist nun:

$$b\,(\mathrm{Th}) - b\,(\mathrm{ads.Th.}) = -\frac{2\gamma}{kT_0} = -\,2\,T_0 \ln\left(\frac{A}{A_0}\right). \tag{12}$$

Hieraus folgt aber:

$$\ln A = \mu + \nu \cdot b\,(\mathrm{ads.Th.}) . \tag{11a}$$

Wir können demnach im allgemeinen in Adsorptionsschichten (dem Vorschlage von Zwikker folgend) die Energie der Dipolbildung umgekehrt proportional der absoluten Temperatur annehmen.

[12]) O. W. Richardson, Proc. Roy. Soc. London (A) **91** (1915), 524; Emission of electricity from hot bodies, 2. Aufl., London 1921, S. 125 u. 136; W. Schottky u. H. Rothe in Handb. d. Experimentalphys. Wien-Harms **13** (Leipzig 1928), Teil 2, Kap. VIII, § 1.

[13]) E. Brüche u. H. Mahl, Zeitschr. f. techn. Phys. **16** (1935) (Tagung Stuttgart).

[14]) C. Zwikker, Phys. Zeitschr. **30** (1929), 578—580.

[15]) O. W. Richardson, Proc. Roy. Soc. London (A) **91** (1925), 524—535; L. A. Du Bridge, Phys. Rev. **31** (1928), 236—243; Proc. Nat. Acad. Sci. **14** (1928), 788 bis 793; C. Zwikker, Phys. Zeitschr. **30** (1929), 578—580; vgl. auch L. A. Du Bridge, Phys. Rev. **31** (1928), 912 bis 913; **32** (1928), 325, 961—966.

7. Zusammenfassung

Die Glühelektronenemission von Kathoden, die aus einem Grundmetall bestehen, das mit einer einatomigen Adsorptionsschicht überzogen ist, ist ebenso wie die von homogenen Glühkathoden eine reine Grenzflächenerscheinung. Insbesondere können bei einer thorierten Wolframkathode die adsorbierten Thoratome selbst als unmittelbare Elektronenspender angesehen werden. Die bei solchen Kathoden beobachteten Abweichungen der Mengenkonstanten A vom Sollwert $A_0 = 60{,}2$ Amp./cm² grad² (für homogene Kathoden) sind ebenso wie die entsprechenden Änderungen der Elektronenaustrittsarbeit auf die besonderen Eigenschaften der einatomigen Adsorptionsschichten zurückzuführen und nicht auf einen Zusammenhang zwischen Elektronenleitung und Glühelektronenemission der Kathoden. Die Glühelektronenemission von Oberflächenschichtenkathoden kann demnach ebenso wie die von homogenen festen Leitern als reine Grenzflächenerscheinung nicht dazu herangezogen werden, um irgendwelche Anschauungen über das Verhalten von Metallelektronen im Metallinneren zu stützen oder abzulehnen.

Diskussion

W. Schottky: Da eine Diskussion über die Methoden zur Aufstellung von Emissionsgleichungen hier zu weit führen würde, möchte ich nur kurz bemerken, daß ich nicht in allen Punkten mit dem Herrn Vortragenden übereinstimme.

(Eingegangen am 22. Oktober 1935)

Über den Einfluß der Wärmeableitung auf das elektrische Verhalten von temperaturabhängigen Widerständen

Von H. Lueder und E. Spenke,
Berlin-Siemensstadt

(Mitteilung aus dem Zentral-Laboratorium des Wernerwerks der Siemens & Halske A.-G.)

Inhalt: I. Der homogen erwärmte Widerstandskörper. II. Der randgekühlte Widerstandskörper. III. Stabilitätsfragen der Temperaturverteilung. — Zusammenfassung.

Es ist eine den Fachleuten bekannte Eigenschaft von Halbleitern, daß die Stromspannungskennlinie von Halbleitern in ganz ausschlaggebender Weise beeinflußt wird durch die Art und Größe der Wärmewiderstände, über welche die im Widerstandskörper erzeugte Stromwärme an die kalte Umgebung abgeführt wird. Diese thermische Beeinflussung der Kennlinie wird aber nicht nur bei den Halbleitern beobachtet, sondern ist eine allgemeine Eigenschaft temperaturabhängiger Widerstände. Jedoch ist der Einfluß auf die Widerstände mit negativen Temperaturkoeffizienten anders als auf Widerstände mit positiven Temperaturkoeffizienten, die Metalle. Immer aber ist ein temperaturabhängiger Widerstand bezüglich seiner Kennlinie nur in Verbindung mit seinen Wärmeableitwiderständen definiert. Die Anordnung: Widerstandskörper mit seinen Wärmeableitwiderständen nennen wir im folgenden Heißleiter, wenn der elektrische Widerstand des Körpers einen negativen Temperaturkoeffizienten besitzt, d. h. in heißem Zustand gut leitet; wir nennen die Anordnung Kaltleiter, wenn der elektrische Widerstand des Körpers einen positiven Temperaturkoeffizienten hat, d. h. im kalten Zustand gut leitet. Diese Bezeichnungen entnehmen wir unveröffentlichten Arbeiten von W. Schottky, der die vorliegende Abhandlung angeregt und in vielen Diskussionen gefördert hat.

I. Der homogen erwärmte Widerstandskörper

Das elektrische Verhalten temperaturabhängiger Widerstände ist am einfachsten, wenn die Wärmeableitwiderstände so groß sind, daß der Widerstandskörper praktisch homogen erwärmt ist und das gesamte Temperaturgefälle in den Wärmeableitwiderständen liegt. Um das zu erreichen, braucht man den Widerstandskörper z. B. nur zwischen dünnen Stromzuführungen aufzuhängen, deren Wärmewiderstände groß sind gegen den Wärmewiderstand innerhalb des Heißleiterkörpers. Da Heißleiter in ihrem Verhalten vom Wiedemann-Franzschen Gesetz der Metalle sehr stark abweichen in dem Sinne, daß bei ihnen das Verhältnis ihrer elektrischen Leitfähigkeit zu ihrer Wärmeleitfähigkeit wesentlich kleiner ist als bei Metallen, spielt trotzdem der elektrische Widerstand der dünnen Stromzuführungen meist keine Rolle gegenüber dem Widerstand des Körpers.

Anders liegen die Verhältnisse bei Kaltleitern, den Metallwiderständen. Die Isothermie kann hier nur durch einen Kunstgriff hergestellt werden: Man überzieht einen Porzellanstab beispielsweise mit einer dünnen Eisenschicht und hängt ihn an dünnen Stromzuführungen auf; die Schicht hat dann im Verhältnis zu den Zuführungsdrähten einen hohen elektrischen Widerstand. Für die isotherme Erwärmung der Widerstandsschicht sorgt die Porzellanunterlage.

Über die stationäre Stromspannungskennlinie beider Arten von Widerständen kann man sofort folgendes qualitativ aussagen: Beim Heißleiter (Kaltleiter) fällt der Widerstand (Leitwert) mit wachsender Temperatur, also auch mit wachsenden Stromwerten (Spannungswerten), d. h. die Spannung (der Strom) als das Produkt von Widerstand (Leitwert) und Strom (Spannung) steigt zunächst schwächer als proportional mit dem Strom (der Spannung). Es kann nun von einem bestimmten Stromwert (Spannungswert) an der Widerstand

(Leitwert) infolge Stromwärme stärker fallen, als die Stromwerte (Spannungswerte) zunehmen, so daß die Spannung (der Strom) mit wachsenden Stromwerten (Spannungswerten) nun nicht mehr

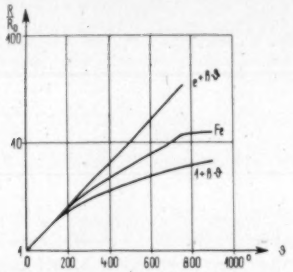


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit des Widerstandes von Fe im Vergleich mit dem $e^{\beta\vartheta}$- und $1+\beta\vartheta$-Gesetz

ansteigt, sondern abnimmt. Befolgt der Widerstandskörper das Widerstands-(Leitwert-)Gesetz

$$R = R_0 e^{-\alpha\vartheta} , \quad (G = G_0 e^{-\beta\vartheta}) ,$$

wie das bei einer großen Zahl von Oxyden mit guter Annäherung der Fall ist, so beginnt die Umkehr der Kennlinie bei einer Übertemperatur $\vartheta = 1/\alpha$. (Das Exponentialgesetz wird von den Metallen,

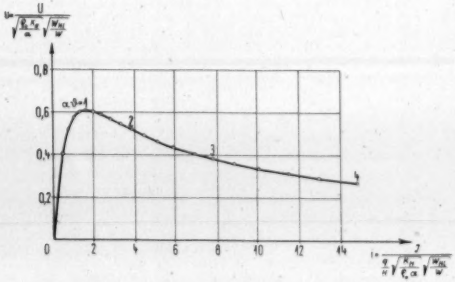


Abb. 2. Kennlinie des homogen erwärmten Heißleiters für das Widerstandsgesetz $\varrho = \varrho_0 e^{-\alpha\vartheta}$

streng genommen, nicht erfüllt (vgl. Abb. 1); wir werden es trotzdem den späteren Betrachtungen zugrunde legen, weil die Analogien zwischen Heiß- und Kaltleiter dann noch deutlicher hervortreten.) Man kann für jedes Temperaturgesetz eine universelle Stromspannungskennlinie angeben. Abb. 2 u. 3 zeigen diese für das Exponentialgesetz unter der Voraussetzung, daß die vom Widerstandskörper angeführte Wärmeleistung proportional seiner Übertemperatur ist. Spannung und Strom sind hier in spezifischen Einheiten aufgetragen, in denen die Eigenschaften des Heißleiters vorkommen: spezifischer Widerstand ϱ_0 bei Außentemperatur, Wärmeleitfähigkeit $\varkappa_H$ und Temperaturkoeffizient α und das Verhältnis aus dem Wärmewiderstand W_H des Heißleiterstabes in der Längsrichtung und dem Wärmewiderstand W des Stabes gegen die kalte Umgebung. Spannung und Strom eines Heißleiters sind proportional der Wurzel aus diesem Verhältnis der Wärmewiderstände, der Strom außerdem noch abhängig vom Querschnitt q und der Länge H des Heißleiterkörpers, jedoch nicht die Spannung bei konstant gehaltenem Quotienten W_H/W! Man kann jedem Punkt der universellen Kennlinie eine bestimmte Temperatur $\alpha\,\vartheta$ zuordnen.

Für das Spätere sei noch erwähnt, daß eine Vergrößerung der Außentemperatur ϑ_0 um $\Delta\vartheta_0$ eine Senkung der Spannungs-(Strom-)werte um den Faktor $\left(1 - \frac{\alpha}{2}\Delta\vartheta_0\right)$ und gleichzeitig eine Steigerung der Strom-(Spannungs-)werte um den Faktor $\left(1 + \frac{\alpha}{2}\Delta\vartheta_0\right)$ nach sich zieht, also die Kennlinie tiefer und flacher verläuft (Abb. 4).

In Fällen, in denen der Widerstand kein Exponentialgesetz befolgt, kann die Kennlinie mit

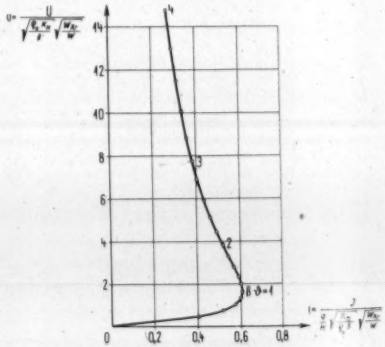


Abb. 3. Kennlinie des homogen erwärmten Kaltleiters für das Leitwertgesetz $g = g_0 e^{-\beta\vartheta}$

Hilfe der gemessenen Temperaturfunktion des Widerstandes konstruiert werden. Ein solches Verfahren ist, wie schon H. Busch[1]) gezeigt hat, auch durchführbar, wenn die vom Widerstandskörper abgeführte Wärmeleistung N nicht mehr direkt proportional seiner Temperatur ist, ein Fall, der immer dann vorliegt, wenn die Wärme durch Gas oder zu einem nennenswerten Teil in Form von Strahlung

[1]) H. Busch, Ann. d. Phys. [4] **64** (1921), 401.

abgeführt wird. Einen fallenden Verlauf hat die Kennlinie bei den Temperaturen, für welche

$$\frac{d \ln N(T)}{d T} - \left| \frac{d \ln R(T)}{d T} \right| < 0 .$$

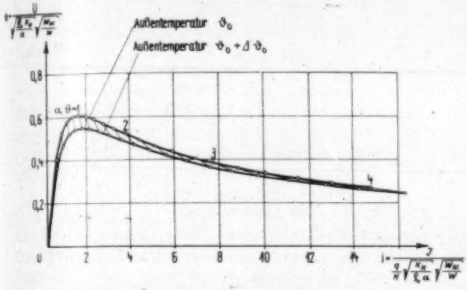


Abb. 4. Einfluß der Außentemperatur auf die Kennlinie des homogen erwärmten Heißleiters

(verallgemeinertes Kriterium für das Auftreten negativer differentieller Widerstände) (T absolute Temperatur). Für Eisen ist der Gang von $\ln R(T)$ in Abb. 5 eingetragen. Der fallende Teil der Kennlinie ist hier besonders ausgeprägt, wenn die abgeführte Wärme proportional der Übertemperatur ist. Aus Abb. 5 ist zu ersehen, daß die Kennlinie von der Temperatur 320° bis zur Temperatur 740° einen fallenden Verlauf aufweisen muß.

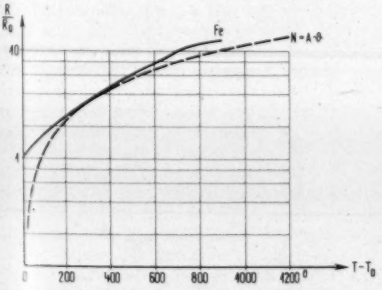


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit der abgeleiteten Wärme $N = A\,\vartheta = A\,(T - T_0)$ und des Widerstandes von Fe

Ein spezielles Verhalten ist bei Heißleitern zu erwähnen. Es gibt Oxyde, deren Widerstandskurven in einem weiteren Temperaturgebiet wie die Kurve $\ln (T^4 - T_0^4)$ verlaufen, die die Abhängigkeit der Leistung bei reiner Strahlungskühlung darstellt (Abb. 6). Hängt man einen solchen Widerstandskörper mit dünnen Stromzuführungen im Vakuum auf, so hat diese Anordnung tatsächlich in einem weiten Stromgebiet eine konstante Spannung. Man kann nachweisen, daß diese Spannung auch weitgehend unabhängig von der Außentemperatur T_0 ist. Widerstände dieser Art finden Verwendung als Stabilisatoren für veränderliche Spannungen.

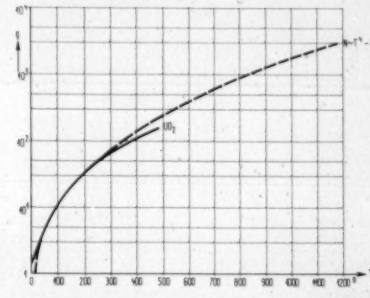


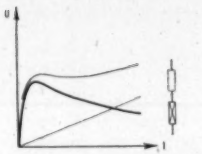
Abb. 6. Temperaturabhängigkeit der abgestrahlten Wärme $N \sim T^4 - T_0^4$ und der Leitfähigkeit von UO_2

II. Der randgekühlte Widerstandskörper

Die Isothermie des Widerstandskörpers kann durch Kühlung der Ränder erheblich gestört werden. Qualitativ haben gekühlte Teile denselben Einfluß auf die isotherme Kennlinie wie temperaturunabhängige elektrische Widerstände, und zwar wirkt eine Kühlung der Fronten (Frontalkühlung) wie ein Vorschaltwiderstand und eine Kühlung des Mantels (Radialkühlung) wie ein Parallelwiderstand. Die Wirkung solcher Vorschalt- bzw. Parallelwiderstände zeigt Abb. 7. In bezug auf die Frontal- bzw. Radialkühlung lassen sich jetzt folgende Schlüsse ziehen:

1. Die Frontalkühlung beim Heißleiter muß (ebenso wie die Radialkühlung beim Kaltleiter) eine Verkleinerung des negativen differentiellen Widerstandes (Leitwertes) bewirken. Nimmt das Verhältnis von Wärmevorschaltwiderstand W_V (an einer Front) und innerem Wärmewiderstand W_H (desselben Heißleiterstabes) ab, so steigen Spannung und Strom zunächst wie $\sqrt{W_H/W_V}$, später schwächer (vgl. Abb. 8), und die Kennlinien werden immer flacher, bis bei frontaler Nullkühlung, d. h. unter der Bedingung, daß die Fronten des Widerstandskörpers auf Außentemperatur gehalten werden, überhaupt keine fallende Kennlinie mehr zustande kommt, ein Fall, auf den uns die Herren Dr. Störmer und Dr. Holm hingewiesen hatten. Entsprechendes gilt für den radial gekühlten Kaltleiter. Auch hier werden bei Nullkühlung keine fallenden Kennlinien erhalten. (Vgl. Abb. 9, $1\,K_{ngk}$ mit $1\,H_{ngk}$, aus denen zugleich die sich sehr ähnelnden Temperaturverteilungen für mehrere elektrische Belastungen zu entnehmen sind.) Es muß allerdings erwähnt werden, daß die Kennlinie eines

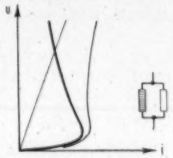
1 *H*) **Hintereinanderschaltung** von **Heißleiter** und **Ohmschen Widerstand** (Frontalkühlung)



Addition der Spannungen bei gleichen Stromwerten

Ergebnis: a) Aufbiegung der Kennlinie. Verkleinerung des negativen Widerstandes.
b) Horizontale oder positive nichtlineare Kennlinie

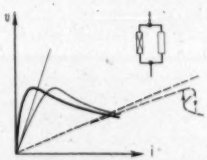
1 *K*) **Parallelschaltung** von **Kaltleiter** und **Ohmschen Widerstand** (Radialkühlung)



Addition der Ströme bei gleichen Spannungswerten

Ergebnis: a) Aufbiegung der Kennlinie. Verkleinerung des negativen Leitwertes.
b) Senkrechte oder positive nichtlineare Kennlinie

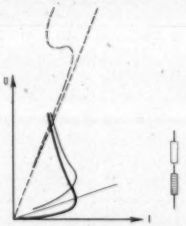
2 *H*) **Parallelschaltung** von **Heißleiter** und **Ohmschen Widerstand** (Radialkühlung)



Addition der Ströme bei gleichen Spannungswerten

Ergebnis: a) Verkrümmung der Kennlinie. Vergrößerung des negativen Widerstandes.
b) Senkrechte oder überkippte Kennlinie ruft eine Art Hystereseerscheinung mit Spannungssprüngen hervor

2 *K*) **Hintereinanderschaltung** von **Kaltleiter** und **Ohmschen Widerstand** (Frontalkühlung)



Addition der Spannungen bei gleichen Stromwerten

Ergebnis: a) Verkrümmung der Kennlinie. Vergrößerung des negativen Leitwertes.
b) Waagerechte oder unterkippte Kennlinie, ruft eine Art Hystereseerscheinung mit Stromsprüngen hervor

Abb. 7

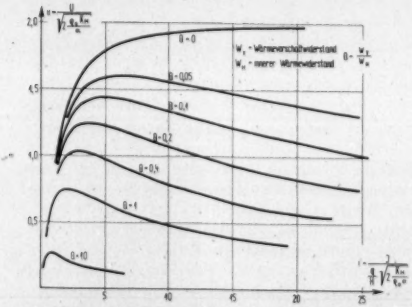
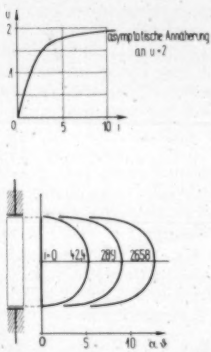


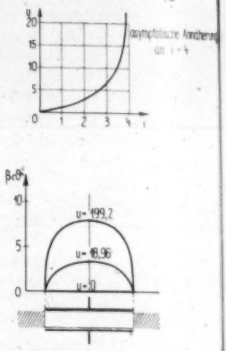
Abb. 8. Kennlinien des frontal gekühlten Heißleiters bei verschiedenem Verhältnis Q von Wärme Vorschaltwiderstand W_V zum inneren Wärmewiderstand W_H

1 H_{ngk}) **Heißleiter Frontale Nullkühlung**



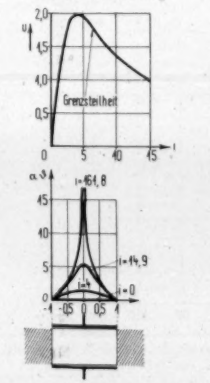
Ergebnis: Infolge Abnahme des Widerstandes bei wachsender Temperatur konzentriert sich der am Heißleiter liegende Spannungsabfall mit wachsendem Strom mehr und mehr auf die den Elektroden benachbarten Teile

1 K_{ngk}) **Kaltleiter Radiale Nullkühlung**



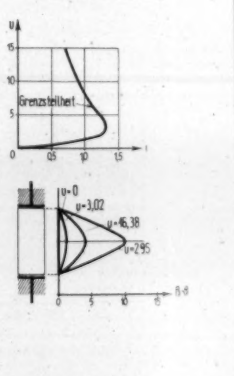
Ergebnis: Infolge Zunahme des Widerstandes bei wachsender Temperatur nimmt die Stromdichte am gekühlten Rande mit wachsender Spannung ständig zu (Hautwirkung)

2 H_{ngk}) **Heißleiter Radiale Nullkühlung**



Ergebnis: a) Ausbildung eines Wärmefadens, der sich mit wachsendem Strom mehr und mehr zusammenzieht. Konzentration der Strombahn zu einem Kanal
b) Schmelzen des Materials; bei CuO und Cu_2O Zersetzung zu Cu: Kurzschluß

2 K_{ngk}) **Kaltleiter Frontale Nullkühlung**



Ergebnis: a) Ausbildung einer Wärmescheibe, die mit wachsender Spannung immer dünner wird. Konzentration des Spannungsabfalls an der Scheibe
b) Durchbrennen des Widerstandskörpers: Unterbrechung des Stromes

Abb. 9

allein radial gekühlten Kaltleiters, so wie sie hier gezeigt wird, nicht beobachtet werden kann, sondern nur mit der Kennlinie eines Vorschaltwiderstandes geschert auftritt (sonst wegen des Wiedemann-Franzschen Gesetzes gleichzeitige Frontalkühlung). Im Prinzip konnten wir aber sehen, daß der Frontalkühlung des Heißleiters beim Kaltleiter die radiale Kühlung vollkommen entspricht: Beide Kühlarten haben gemeinsam eine Konzentrierung der elektrischen Leistung am gekühlten Rande.

2. Im Gegensatz zu 1. muß die Radialkühlung beim Heißleiter (ebenso wie die Frontalkühlung beim Kaltleiter) eine Vergrößerung des negativen differentiellen Widerstandes (Leitwertes) nach sich ziehen. Das wird durch die Rechnung bestätigt. Allerdings zeigt sich, daß bei kreisförmigem Querschnitt mit stärker werdender Kühlung keine überkippten Kennlinien erhalten werden, sondern die Kennlinien sich einer Grenzsteilheit nähern. Die Temperaturverteilungen (Abb. 9, 2 H_{ngk}), die sich beim radial nullgekühlten Heißleiter in radialer Richtung einstellen, zeigen an, daß sich ein Wärmefaden ausbildet, der sich bei wachsendem Strom immer mehr zusammenzieht, bis schließlich das Bild der Temperaturverteilung so aussieht, als würde die Wärme nur in einem sehr schmalen Zylinder erzeugt. Dabei kann das Material unter Umständen an dieser Stelle schmelzen. Bei Kupferoxyd und Kupferoxydul tritt darüber hinaus leicht eine Zersetzung zu metallischem Kupfer auf, so daß Kurzschluß entsteht.

Die Kurven der Temperaturverteilung (Abb. 9, $2K_{ngk}$), die sich beim frontal nullgekühlten Kaltleiter in axialer Richtung einstellen, haben nur aus geometrischen Gründen eine andere Gestalt. (Jetzt Symmetrie in bezug auf eine Ebene, früher in bezug auf eine Achse.) Sie zeigen an, daß sich mit wachsender Spannung immer mehr eine Wärmescheibe herausbildet, die zum Durchbrennen führen kann, und daß der Widerstandserhöhung entsprechend der größte Teil der Spannung an dieser Scheibe liegt. Die Frontalkühlung des Kaltleiters hat also mit der Radialkühlung des Heißleiters gemein: eine Konzentrierung der elektrischen Leistung in größter Entfernung vom gekühlten Rande.

III. Stabilitätsfragen der Temperaturverteilung

Bisher haben wir immer stillschweigend angenommen, daß die angebrachte Kühlung nur in einer Richtung wirksam sei, entweder in frontaler oder in radialer Richtung, aber nicht in beiden Richtungen zugleich. In Wirklichkeit läßt sich das nur unter bestimmten Bedingungen erreichen. Diese Bedingungen beziehen sich auf die Abmessungen der Widerstandskörper. Es kann zwar ein radial gekühlter Heißleiter und ein frontal gekühlter Kaltleiter beliebige Abmessungen haben, aber ein frontalgekühlter Heißleiter arbeitet nicht mehr stabil, wenn die Querausdehnung größer als die Längsausdehnung ist, also eine Platte vorliegt, und die Frontalkühlung zu stark wird, und ebenfalls arbeitet ein radial gekühlter Kaltleiter nicht mehr stabil, wenn die Längsausdehnung größer als die Querausdehnung wird, also ein Draht vorliegt, und die Radialkühlung zu stark ist.

a) In solchen Fällen handelt es sich um die Parallelschaltung (Reihenschaltung) mehrerer thermisch schwach gekoppelter Heißleiter (Kaltleiter), von denen aus Stabilitätsgründen[2]) nur einer den fallenden Ast seiner Kennlinie stationär durchlaufen kann. Daher erwärmt sich die Heißleiterplatte (der Kaltleiterdraht) unter allen Umständen gleichmäßig nur so lange, als alle Teilwiderstände im ansteigenden Ast ihrer Kennlinie betrieben werden. Ist aber die maximale Spannung (der maximale Strom) erreicht, so wird je nach Größe der Frontalkühlung (Radialkühlung) früher oder später der Strom (der Spannungsabfall) auf einen Teil der Platte des Drahtes konzentriert, während die anderen Teile auf den ansteigenden Ast ihrer Kennlinie zurückfallen.

Die letzte Ursache für diese plötzliche Konzentrierung des Stroms liegt darin, daß die Kennlinie der Zone, die im Moment des Zündens mit dem großen Leitwert der ganzen Platte geschert zu denken ist, wegen der stärkeren Frontalkühlung (Wärmeausbreitung!) und der zusätzlichen Radialkühlung zunächst oberhalb der für radiale Isothermie gezeichneten Kennlinie verläuft, dann aber unter diese sinkt und daher kleinere Spannungen hat (Abb. 10). Zu diesen kleineren Spannungen gehören unter Umständen Temperaturen, bei denen das Material schmilzt, so daß ein Durchschlag entsteht. Der Durchschlagcharakter ist namentlich dann sehr ausgeprägt, wenn die Heißleiterplatte sehr ausgedehnt ist, so daß die Kennlinie der Zone eine stark überkippte Gestalt hat und die Spannung bei der Ausbildung der heißen Zone mit einem großen Sprung zusammenfällt. Übrigens muß sich, wie aus Abb. 10 hervorgeht, die Zone immer am Rande der Platte ausbilden, wenn sie nicht durch besondere Kühlung des Randes daran gehindert wird. Wir glauben, daß das Umschlagen einer homogenen Temperaturverteilung in eine andere mit heißer Zone bei der Theorie des thermischen Durchschlags von Isolatoren[3]) berücksichtigt werden müßte.

[2]) Vgl. z. B. Hans Busch, Stabilität, Labilität und Pendelungen in der Elektrotechnik (1913), 29 u. 30. (Verlag S. Hirzel).

[3]) Vgl. hierzu K. W. Wagner, AIEE **41** (1922), 1034; W. Rogowsky, Arch. d. Elektr. **13** (1934), 153; Th. v. Karman, Arch. f. Elektrotechn. **13** (1924), 174; L. Dreyfus, Bull. SEV **15** (1924), 321 u. 577; V. Fock, Arch. f. Elektrotechn. **19** (1928), 71. (Weitere Zitate in den genannten Arbeiten.)

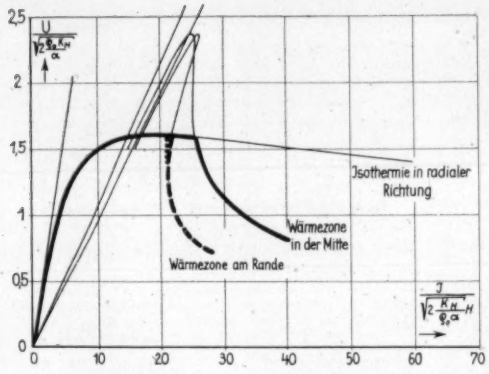
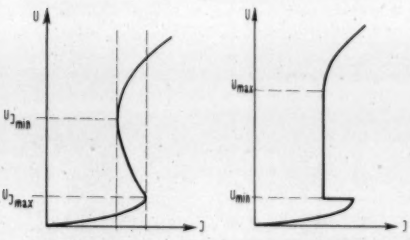


Abb. 10. Kennlinien einer Heißleiterplatte

Um die Kennlinie des radialgekühlten Kaltleiters mit großer axialer Ausdehnung zu erhalten, braucht man in der obigen Abb. 10 nur Strom und Spannung zu vertauschen. Eine Teilzone des Drahtes durchläuft eine fallende Kennlinie und nimmt dabei unter Umständen so hohe Temperaturen an, daß der Draht an dieser Stelle durchbrennt.

b) Eisen durchbricht das $e^{-\beta\vartheta}$-Gesetz für den Leitwert so stark, daß sich schon bei homogener Temperaturverteilung an den fallenden Ast der Kennlinie ein wiederansteigender Ast anschließt (Abb. 11). H. Busch[4]) hat erkannt, daß dieser



Kennlinie von Eisen bei isothermer Erwärmung — Kennlinie eines Eisenwasserstoffwiderstandes

Abb. 11

wiederansteigende Ast die Regelwirkung des Eisenwasserstoffwiderstandes hervorruft: Nach dem Zünden einer heißen Zone kann der Strom nicht unter das Minimum der für homogene Temperaturverteilung gültigen Kennlinie fallen, also auch die Zone keine höhere Temperatur annehmen, als diesem Minimum entspricht. Mit wachsender Spannung werden stets neue angrenzende Teile des Drahtes gezündet, ohne daß der Strom dabei ansteigt; denn zwischen Zone und dem übrigen Teil des Drahtes ist immer ein Stück durch Wärmeleitung von der Zone her derart vorgewärmt, daß das Strommaximum der zu diesem Stück gehörigen Kennlinie gesenkt ist (vgl. Abb. 2). Es bildet sich somit eine heiße Zone aus, deren Länge ungefähr proportional der Spannung ist, bis nach voller Ausdehnung dieser Zone die Spannung entsprechend dem wiederansteigenden Teil der ersten Kennlinie wieder anwächst[5]). Die Größe des Regelbereichs, d. h. das Verhältnis U_{max}/U_{min} ist ungefähr gleich dem Verhältnis $U_{J_{min}}/U_{J_{max}}$, das aus der für homogene Temperaturverteilung gültigen Kennlinie zu entnehmen ist.

Die gleiche Regelwirkung wird man bei der ausgedehnten, frontal gekühlten Heißleiterplatte beobachten bei Heißleitern, die bei homogener Temperaturverteilung eine wiederansteigende Kennlinie besitzen. Auf diese Regelwirkung einer Heißleiterplatte hat uns zuerst Herr Dr. Steenbeck aufmerksam gemacht. Die heiße Zone, die hier keine höhere Temperatur annimmt, als dem Spannungsminimum der für homogene Temperaturverteilung gültigen Kennlinie entspricht, hat eine Ausdehnung, die ungefähr proportional dem Strom ist. Eine solche Platte könnte als Stabilisator für veränderliche Spannungen Anwendung finden.

Zusammenfassung

Für den Zusammenhang zwischen Spannung und Strom eines temperaturabhängigen Widerstandes läßt sich bei isothermer Erwärmung eine universelle Kennlinie angeben, deren Form allein bestimmt ist durch die Art der Wärmeabfuhr und den Temperaturgang des Widerstandes. Sie hat als Maßstab für Spannung und Strom die Wurzel aus dem Verhältnis von innerem Wärmewiderstand zum Wärmevorschaltwiderstand und nur als Strommaßstab außerdem noch das Verhältnis von Querschnitt zur Länge des Widerstandskörpers.

Bei Kühlung der Heißleiterfronten bzw. des Kaltleitermantels konzentriert sich die elektrische Leistung an den gekühlten Rändern und die Kennlinie wird aufgebogen. Im Gegensatz hierzu hat

[4]) H. Busch, a. a. O., Fußnote 1.

[5]) Wird der Strom nun wieder verkleinert, so kann die gleiche Kennlinie rückwärts durchlaufen werden, wenn die oben erwähnte Vorwärmung das Strommaximum des zwischen Zone und übrigem Draht gelegenen Stücks ausreichend senkt (bei dickeren Drähten stets beobachtet). Die von Busch beobachtete Schleifenbildung (Ann. d. Phys. [4] **64** [1921], 444) ist hiernach vermutlich nur bei sehr dünnen Drähten zu erwarten, wo die thermische Kopplung der einzelnen Elemente klein ist.

die Kühlung des Heißleitermantels bzw. der Kaltleiterfronten eine Konzentrierung der elektrischen Leistung in größter Entfernung von den gekühlten Rändern (Bildung von Wärmefaden bzw. Wärmescheibe) und eine Verkrümmung der Kennlinie zur Folge.

Bei einer an den Fronten (Stirnflächen) gekühlten Heißleiterplatte bzw. bei einem am Mantel gekühlten Kaltleiterdraht ist die homogene Temperaturverteilung nach Überschreiten des Kennlinienmaximums unter Umständen nicht mehr stabil. Sie schlägt dann bei einer Temperatur, die im einzelnen vom Grad der Kühlung und den Abmessungen abhängt, in eine andere mit heißer Zone um; die Platte kann thermisch durchschlagen werden bzw. der Draht durchbrennen.

Heißleiterplatten bzw. Kaltleiterdrähte mit bei homogener Temperaturverteilung wiederansteigender Kennlinie haben in einem größeren Leistungsbereich eine konstante Spannung bzw. einen konstanten Strom, indem die Ausdehnung der heißen Zone der elektrischen Leistung ungefähr proportional ist.

(Eingegangen am 22. Oktober 1935)

II. Ultrastrahlung und Kernphysik

1. Zusammenfassende Vorträge

Zum Ultrastrahlungsproblem

Von P. M. S. Blackett, Universität London

Das Hauptergebnis der sehr vielen Untersuchungen der Ultrastrahlung durch Ionisationsmessungen besteht in der Kenntnis der Änderung der Ionisation als Funktion der Zeit t, der geographischen Lage, die durch die geomagnetische Breite λ und Länge ω angegeben sei, und der Masse h und der Art des Absorbers über den Apparaten; die Atmosphäre inbegriffen. Dieser Teil der Untersuchung hat also zum Ziel die möglichst vollständige Kenntnis der Funktion

$$I = F(t, \lambda, \omega, h). \qquad (1)$$

Die gemessene Ionisation ist selbstverständlich den von allen Seiten einfallenden Strahlen zuzuschreiben. Durch die Anwendung der Koinzidenzmethode kann aber auch die Winkelabhängigkeit der Strahlen gefunden werden; die Zahl N der einfallenden Strahlen muß also durch folgende Funktion ausgedrückt werden

$$N = G(t, \lambda, \omega, h, \Phi, \Theta), \qquad (2)$$

wobei Φ und Θ die Zenit- und Azimutwinkel der Koinzidenzapparatur sind. Die Kenntnis der Form von (2) ist viel nützlicher als diejenige von (1), wenn man sich vornimmt, die Natur der Ultrastrahlungsphänomene zu ergründen. Die Mehrzahl der bisherigen Messungen hat indessen I und nicht N gegeben.

1. $I = f(t)$.

In Meereshöhe ist bei starker Bleiabschirmung die Ionisation innerhalb eines halben Prozentes konstant. Wegen der Erdrotation führt diese experimentelle Tatsache zum Schluß, daß die Strahlung im freien Raum weit von der Erde weg isotrop ist. Deshalb muß der Ursprung der Strahlen in gleichmäßig um die Erde verteilten Quellen gesucht werden. Die Sonne und das Milchstraßensystem kommen also keineswegs in Betracht.

Compton hat kürzlich gezeigt, daß ein kleiner Überschuß an Strahlung, wenn diese außergalaktischen Ursprungs ist, auf jenem Teil der Erdoberfläche zu erwarten ist, der gerade in die Richtung der Milchstraßenbewegung blickt. Entsprechend dieser Bewegung, die bekanntlich ungefähr 300 km/sec beträgt, ist, wie Compton berechnet, eine sternzeitliche Schwankung von der Größenordnung eines halben Prozentes zu erwarten. Compton glaubt, daß die Messungen das Bestehen einer solchen Schwankung mit dem richtigen Zeitverlauf zeigen, aber dies kann noch nicht als vollständig bestätigt betrachtet werden.

Die weichere Strahlung, die ohne Bleiabschirmung gemessen wird, zeigt eine kleine Schwankung mit Ortszeit, die zum größten Teile auf meteorologische Einflüsse zurückzuführen ist. Vielleicht besteht auch eine kleine Komponente solaren Ursprungs.

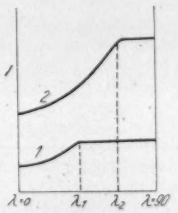


Abb. 1. Breiteneffekt der Ultrastrahlung im Meeresniveau (*1*) und in größerer Höhe (*2*)

2. $N = g(\lambda)$ und $I = f(\lambda)$.

Die typische Kurve 1 (Abb. 1) der Änderung von I oder N mit λ, zeigt einen flachen Teil von $\lambda = 90^0$ bis zu einer Breite λ_1, und fällt dann bis zu einem Minimum am geomagnetischen Äquator. Dieser Abfall ist viel stärker in großen Höhen (das

heißt bei kleinen Werten von h) und die Breite, bei der er dann beginnt, ist größer (Kurve 2, Abb. 1).

3. $N = g(\omega)$ und $I = f(\omega)$.

Eine kleine Änderung der Ionisation I mit der magnetischen Länge wird in Meereshöhe gefunden. Diese beträgt ungefähr 4 v. H. und das Maximum liegt bei 12° W geographischer Länge.

4. $N = g(h)$ und $I = f(h)$.

Zuerst muß die Änderung der Ionisation und die Zahl der einfallenden Strahlen in Funktion

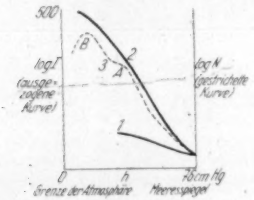


Abb. 2. Intensitätszunahme beim Durchgang durch die Atmosphäre

der Schichtdicke der Atmosphäre über den Apparaten, das heißt wenn der Absorber nur aus Luft besteht, betrachtet werden. Kurve 1 (Abb. 2) zeigt die Art der Änderung von I mit der Höhe am magnetischen Äquator und Kurve 2 das Gleiche für eine Breite von ungefähr 50° N. Die letztere zeigt zwei leichte aber wohl definierte Buckel. Mit der Methode von Groß ist es möglich, unter gewissen Annahmen aus der Ionisationskurve die Kurve der Zahl der senkrecht einfallenden Strahlen ($\Phi = 0$) abzuleiten. Auf diese Weise wird die der Kurve 2 entsprechende Kurve 3 erhalten.

Professor Regener und G. Pfotzer ist es kürzlich gelungen, die letztere Kurve direkt zu messen (Vortrag G. Pfotzer).

Der Gang der Ionisation I mit der Absorberdicke h ist auch bis zu Tiefen von mehreren hundert Meter Wasseräquivalent unter der Erdoberfläche verfolgt worden.

Wenn außer durch die Atmosphäre über den Apparaten auch noch durch Panzer abgeschirmt wird, findet man, daß die Ultrastrahlung aus einer weichen und einer harten Komponente besteht. Die Erstere beträgt 20 v. H. der Gesamtintensität in Meereshöhe, aber schon 40 v. H. in einer Höhe von 3000 m. Es ist schon lange bekannt, daß die harte Komponente entsprechend der durchstrahlten Masse des Absorbers absorbiert wird, das heißt, daß der Wirkungsquerschnitt für die Absorption proportional der Atomnummer z ist. Andererseits hat Auger kürzlich gezeigt, daß die weiche Komponente auf andere Weise absorbiert wird; der Wirkungsquerschnitt ist ungefähr proportional dem Quadrat der Atomnummer (Abb. 3).

5. $N = g(\Phi, \Theta)$.

Die Experimente von Johnson, Rossi und anderen haben eine ziemlich genaue Symmetrie

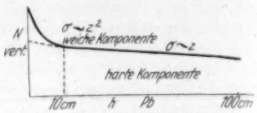


Abb. 3. Absorption der Komponenten der Ultrastrahlung

zwischen nördlichen und südlichen, aber eine Asymmetrie zwischen östlichen und westlichen Richtungen ergeben. Die westliche Intensität ist größer als die östliche, besonders am Äquator und in beträchtlichen Höhen über dem Meeresspiegel. Der Überschuß kann bis 20 v. H. des Mittels betragen.

Die Ergebnisse der Wilsonkammer

Die obigen Ergebnisse werden durch die Messung des Energiespektrums der Ultrastrahlungsteilchen durch Ablenkung im Magnetfeld ergänzt. Die Ergebnisse von Anderson, Kunze und einige unveröffentlichte Ergebnisse des Verfassers zeigen eine Kurve des Typus von Abb. 4. Gewiß rühren

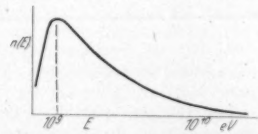


Abb. 4. Energiespektrum der Ultrastrahlung

weniger als 20 v. H. der Bahnen von Protonen her, wahrscheinlich sind es noch weniger. Ungefähr die Hälfte der Teilchen sind Positronen und die Hälfte Elektronen. Dies gilt sicher bis zu Energien von 10^{10} eV.

Erklärung der Tatsachen

Die Erweiterung der Störmerschen Theorie des Nordlichtes durch Rossi, Epstein, Lemaitre und Vallarta hat zu dem Resultat geführt, daß ein geladenes Teilchen der Energie E das magnetische Erdfeld nur dann durchdringen und in senkrechter Richtung auf die Erdoberfläche in der Breite λ auftreffen kann, wenn seine Energie größer ist als ein bestimmter Wert $E(\lambda)$, der mit Hilfe der erwähnten Theorie berechnet werden kann und in der Tab. 1 angegeben ist.

Tabelle 1

λ	0°	20°	40°	60°	80°	90°
$E(\lambda)$	1,9	1,5	0,65	0,12	0,0017	$0 \cdot 10^{10}$ eV

Wenn wir Clay folgend die einfachste vernünftige Hypothese aufstellen, daß das einfallende Energiespektrum die Form der Abb. 5 zeigt, dann

können nur die Teilchen mit einer Energie größer als $E(\lambda_1)$ in der Breite λ_1 senkrecht auf die Erdoberfläche auftreffen. In größeren Breiten werden auch noch Teilchen niedrigerer Energie ankommen. Daher wird die erwartete Intensitätsverteilung auf einer von der Atmosphäre frei gedachten Erde so

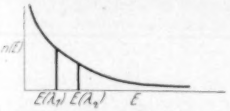


Abb. 5. Energiespektrum vor dem Eintritt in die Atmosphäre

wie in Abb. 6 sein. Die Absorption durch die Atmosphäre bewirkt, daß alle diejenigen Teilchen, deren Energie nicht genügt um die absorbierende Schicht zu durchdringen, die Erdoberfläche nicht erreichen.

Unter der Annahme, daß ein Teilchen von gegebener Energie eine gewisse Reichweite hat, d. h. $R = f(E)$, würden wir erwarten, daß $N = g(\lambda)$ von der Gestalt der Kurven von Abb. 6 ist. Die obigen erwarteten Ergebnisse können auch, wie in Abb. 7, als Kurven $N = g(h)$ bei gegebener Breite

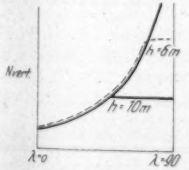


Abb. 6. Teilchenzahl in verschiedenen Höhen als Funktion der Breite

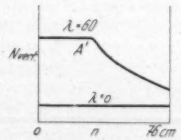


Abb. 7. Teilchenzahl in verschiedenen Breiten als Funktion der durchstrahlten Schichtdicke

dargestellt werden. Die beobachteten Kurven (Abb. 1 und 2) gleichen ziemlich den vorausgesagten, zeigen aber doch wesentliche Unterschiede, die vielleicht hauptsächlich der „Absorption" der Teilchen durch Zusammenstöße, so daß keine eindeutige Beziehung zwischen Reichweite und Energie besteht, zuzuschreiben sind.

Die Maxima in den Kurven $I = f(h)$ der Abb. 2 sind von Compton der Einwirkung des Magnetfeldes zugeschrieben worden. Der Buckel A (Abb. 2) wird im wesentlichen mit dem Knick A' (Abb. 7) indentifiziert. Indessen scheint es wahrscheinlich, daß das obere Maximum B (Abb. 2) sicher einem anderen Vorgang zuzuschreiben ist, nämlich der Sättigung der Primärstrahlen mit weicheren Sekundärstrahlen.

Die Abhängigkeit von I von der Länge ω wird einfach durch die Änderung des magnetischen Erdfeldes mit ω erklärt. Tatsächlich ist der äquivalente Dipol 300 km vom Erdmittelpunkt mit der Länge 108^0 O. entfernt; auf diese Weise ruft er ein Minimum dort hervor und ein Maximum in 12^0 W.

Auger hat die harte und die weiche Komponente der Abb. 3 so erklärt, daß beide primär und von vergleichbarer Energie 10^9 bis 10^{10} eV sind; es wird angenommen, daß die harte Komponente aus Protonen besteht, sehr wenige Sekundärstrahlen oder Schauer erzeugt und dem Massenabsorptionsgesetz gehorcht; und daß die weiche Komponente aus Positronen und Elektronen besteht und besonders in schweren Stoffen durch Schauerbildung schnell absorbiert wird.

Dieser Ansicht wohnen große Schwierigkeiten inne; zum Beispiel muß die harte Komponente in Abb. 3 dem energiereicheren Teil ($E > 10^9$ eV) des Spektrums in Abb. 4 entsprechen. Die Teilchen aber in diesem Teil des Spektrums sind zur einen Hälfte positiv und zur anderen negativ geladen und haben sicherlich die Eigenschaften eines Elektrons und nicht die eines Protons. In Meereshöhe werden immer nur sehr wenige Protonen unter den Ultrastrahlungsteilchen gefunden.

Ich betrachte es deshalb als wahrscheinlicher, daß sowohl die harte als auch die weiche Komponente Elektronen sind, wobei die erstere die primäre und die letztere die sekundäre ist, wie es Rossis ursprüngliche Ansicht war. Man muß deshalb annehmen, daß für langsame Elektronen von 10^7 bis 10^8 eV eine große Wahrscheinlichkeit des Energieverlustes durch Strahlung, Schauerbildung usw. ($\sigma \sim Z^2$) besteht, während diese für schnelle Elektronen viel kleiner ist. Wir erwarten deshalb, daß der gesamte Wirkungsquerschnitt eines Atoms für den Energieverlust von Elektronen die Gestalt der Abb. 8 haben wird, wo die volle Linie den Querschnitt für Ionisationsverluste zeigt; dieser Teil von σ ist proportional Z und fast konstant für 10^6 bis 10^{10} eV. Die gestrichelte Kurve gibt die wahrscheinliche Form des hinzukommenden Querschnittes für Strahlungsverluste, Schauerbildung usw.; dieser Teil ist proportional Z^2, hat ein Maximum bei ungefähr $5 \cdot 10^7$ eV und fällt dann bis zu einem kleinen aber endlichen Wert für sehr hohe Energien ab. Für jede gegebene Energie sollte der Wirkungsquerschnitt für den Energieverlust aller Elektronen folgende von Auger für langsame Elektronen gefundene Form haben

$$\sigma = a Z + b Z^2 ,$$

wobei a und b als Funktionen von E durch Kurven der Gestalt von Abb. 8 gegeben sind. Gegen diese Auffassung spricht allerdings der starke Anstieg der Zahl der Schauer mit der Höhe, eine Tatsache, die Swann u. a. zu der Annahme führte, daß der Wirkungsquerschnitt für Schauerbildung linear mit der Energie der Teilchen anwächst. Zur Zeit lassen sich diese beiden Ansichten schwer vereinigen.

Die Gestalt der Kurve ist bis jetzt noch sehr spekulativ, aber es scheinen nicht nur die experimentellen Ergebnisse eine solche Kurve zu verlangen, sondern es sprechen auch beträchtliche theoretische Gründe dafür. Der Anstieg ABB' in Abb. 8 ist mit der Diracschen Theorie berechnet; der Abfall von B nach C muß mit dem Versagen dieser Theorie, das bei $E \sim 137\ mc^2$ auftreten soll, in Zusammenhang gebracht werden. Dieser Punkt ist

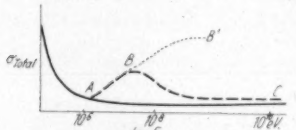


Abb. 8. Wirkungs-Querschnitt eines Atoms für den Energieverlust von Elektronen als Funktion ihrer Energie

letzthin von Williams und Oppenheimer erörtert worden. Einige neue Messungen von Anderson haben den Beweis für den Anstieg AB erbracht.

Es ist zu bemerken, daß die Diracsche Theorie folgendes voraussagt: eine große Wahrscheinlichkeit der Bildung von Photonen hoher Energie

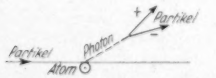


Abb. 9. Schauerbildung theoretisch

durch Teilchen von großer Geschwindigkeit, und von Einzelpaaren durch Photonen hoher Energie (Abb. 9); während, was in der Tat beobachtet wird, die Erzeugung von mehreren Photonen durch Teilchen hoher Geschwindigkeit und von Mehrfachpaaren durch Photonen hoher Energie zu sein

Abb. 10. Schauerbildung beobachtet

scheint (Abb. 10). Teilchen erzeugen wahrscheinlich auch direkt Mehrfachpaare. Diese Vielfältigkeit muß also zweimal in den Mechanismus der Schauerbildung eingehen. Der Grad der Vielfältigkeit ist sehr hoch, da Schauer von 4000 Teilchen ziemlich sicher bestehen.

Eine der Hauptaufgaben jeder neuen Theorie des Elektrons muß die Erklärung dieser Vielfältigkeit sein, die da anzufangen scheint, wo die Diracsche Theorie zusammenzubrechen beginnt, das heißt für Energien in der Größenordnung von 10^7 bis 10^8 eV.

(Eingegangen am 31. Oktober 1935)

Wege und Arten der künstlichen Atomumwandlung

Von W. Bothe, Heidelberg

Inhalt: 1. Übersicht über die Umwandlungstypen. 2. Austauschreaktionen. 3. Anlagerungsreaktionen. 4. Kernphotoeffekt. 5. Kernanregung ohne Umwandlung. 6. Künstliche Radioaktivität. 7. Statistisches über die Typenhäufigkeiten. — Zusammenfassung.

1. Übersicht über die Umwandlungstypen

Das Gebiet, über dessen heutigen Stand zusammenfassend berichtet werden soll, hat Rutherford 1919 mit der Entdeckung der Stickstoffumwandlung durch α-Strahlen begründet. Diese Umwandlung wird durch die Gleichung beschrieben: ${}_7N^{14} + {}_2He^4 = {}_8O^{17} + {}_1H^1$, oder in der abgekürzten Schreibweise, die im folgenden benutzt werden soll:

$${}_7N^{14}\,(\alpha, p)\,{}_8O^{17},$$

d. h. ein α-Teilchen (α) wird angelagert, ein Proton (p) ausgestoßen. In den letzten Jahren hat dieses Gebiet eine geradezu stürmische Entwicklung genommen, und heute handelt es sich längst nicht mehr um eine interessante Einzelerscheinung, sondern um Vorgänge von fast derselben Allgemeinheit wie die gewöhnlichen chemischen. Mit gutem Recht spricht man daher von einer „Kernchemie", wobei nur im Auge zu behalten ist, daß bisher für den Valenzbegriff in der Kernchemie kein rechter Platz ist. Die Fortschritte der letzten Jahre lassen sich in drei Punkten zusammenfassen.

a) Bei der Umwandlung können außer Protonen auch α-Teilchen oder Neutronen aus dem Kern austreten. Auch γ-Strahlen können entstehen, es gibt ein „Reaktionsleuchten". Die Spektren aller dieser Strahlen, die unter definierten Versuchsbedingungen durchweg Liniencharakter haben, sind für eine ganze Reihe von Fällen wenigstens in großen Zügen bekannt, man kann von einer „Spektroskopie der Atomkerne" sprechen, die nicht mehr auf die natürlich-radioaktiven Atome beschränkt ist.

b) Als umwandelnde Geschosse sind nicht nur α-Teilchen wirksam, sondern auch Neutronen, Protonen und Deuteronen. Von besonderer Wichtigkeit ist dabei, daß die ursprüngliche Beschränkung auf Geschosse radioaktiven Ursprungs aufgehört hat, nachdem Cockroft und Walton gezeigt haben, daß einfach geladene Teilchen eine verhältnismäßig geringe Energie, die man ihnen leicht künstlich erteilen kann, benötigen, um Umwandlungen hervorzurufen. Dadurch konnte die Intensität solcher Prozesse um mehrere Größenordnungen gesteigert werden. Die Liste der bekannten Umwandlungen ist namentlich durch die Anwendung von Neutronen als Geschossen stark bereichert worden. Seinen einfachen Grund hat dies darin, daß das Neutron als ungeladenes Teilchen auch in hohen Atomen nicht durch das Coulombfeld am Eindringen in den Kern gehindert wird, wie es bei den

geladenen Teilchen der bisher verfügbaren Energie der Fall ist. Schließlich hat Chadwick kürzlich noch gefunden, daß auch durch γ-Strahlen Umwandlungen hervorgerufen werden können, die in der Abspaltung eines Neutrons bestehen (Kernphotoeffekt).

c) Es gibt viele Fälle, wo der Kernprozeß nicht bei der unmittelbar hervorgerufenen Umwandlung stehen bleibt, sondern eine weitere Umwandlung sich anschließt, die sich nunmehr ebenso wie die natürlichen radioaktiven Prozesse dem Einfluß des Experimentators entzieht (Curie-Joliot, Fermi). Diese „künstliche Radioaktivität" scheint in allen Einzelheiten der natürlichen β-Strahlaktivität analog zu sein, nur mit dem Unterschied, daß dabei statt der gewöhnlichen (negativen) Elektronen auch positive (Positronen) ausgesandt werden können.

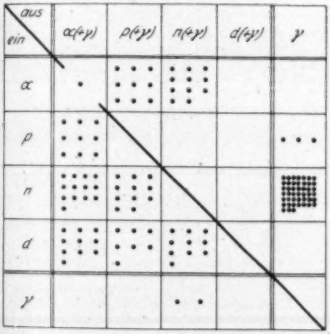


Abb. 1. Häufigkeit der Umwandlungstypen

Abb. 1 soll ein Bild von der Mannigfaltigkeit der bisher bekannten primären Umwandlungsprozesse geben. Es ist ein Häufigkeitsdiagramm, in einer Reihe sind alle durch ein bestimmtes Geschoß hervorgerufenen Umwandlungen verzeichnet, in einer Spalte alle Prozesse, bei denen ein bestimmtes Teilchen ausgestoßen wird ($\alpha = \alpha$-Teilchen, $p =$ Proton, $d =$ Deuteron, $n =$ Neutron, $\gamma =$ Photon). Man sieht, daß einige Felder noch leer sind, d. h. daß nicht alle mit diesen Teilchen denkbaren Umwandlungen beobachtet sind; hierauf wird später noch zurückzukommen sein.

2. Austauschreaktionen

Zunächst seien die Fälle behandelt, wo ein materielles Teilchen angelagert und dafür ein anderes materielles Teilchen ausgestoßen wird; man kann sie Austauschreaktionen nennen. Diese liegen in Abb. 1 zwischen den Doppellinien. An schönen Wilson-Aufnahmen dieser Prozesse ist die Literatur reich.

(α, p). Hierzu gehört die eingangs erwähnte klassische Reaktion des Stickstoffs.

(α, n) wurde zuerst an Beryllium beobachtet und führte zur Entdeckung des Neutrons: ${}_4Be^9(\alpha, n){}_6C^{12}$.

Vom Typus (p, α) ist die Reaktion

$${}_3Li^7 + {}_1H^1 = {}_2He^4 \text{ oder } {}_3Li^7\,(p, \alpha)\,{}_2He^4\,,$$

die erste, welche mit künstlich beschleunigten Geschossen gelang.

Der Prozeß (n, α) ist an Stickstoff leicht in der Wilsonkammer zu beobachten: ${}_7N^{14}\,(n, \alpha){}_5B^{11}$.

Der Prozeß (n, p) wurde vielfach auf indirektem Wege sichergestellt: wenn das Endprodukt radioaktiv ist, kann man es an Hand seines chemischen Verhaltens und der Eigenschaften seiner Strahlung (Spektrum, Halbwertzeit) identifizieren. Der direkte Nachweis der ausgesandten Protonen in der Wilsonkammer dürfte am sichersten für den Fall des Aluminiums durch Klarmann gegeben worden sein; der Prozeß lautet ${}_{13}Al^{27}(n, p){}_{12}Mg^{27}$. Die entstehenden Protonen haben verhältnismäßig kleine Energie.

Unter den mit Deuteronen hervorgerufenen Prozessen sind es namentlich zwei, die besonderes Interesse verdienen. Sie sind in der Wilsonkammer von Dee und Gilbert (Rutherford-Laboratorium) beobachtet worden beim Einschießen von Deuteronen in schweren Wasserstoff:

$${}_1H^2\,(d, n)\,{}_2He^3;\ {}_1H^2\,(d, p)\,{}_1H^3\,.$$

Die beiden Isotope ${}_2He^3$ und ${}_1H^3$, welche als stabil gelten müssen, wurden erst durch diese Versuche entdeckt.

Die γ-Strahlen, welche vielfach solche Austauschreaktionen begleiten, wurden schon bei ihrer Auffindung dahin gedeutet, daß der umgewandelte Kern gelegentlich in einem angeregten Zustand zurückbleibt. Für diese Deutung konnte jetzt der unmittelbare Beweis durch Koinzidenzversuche geliefert werden (Bothe und v. Baeyer). Die zweitlängste Protonengruppe aus ${}_5B^{10}\,(\alpha, p)$ zeigte sich mit γ-Strahlung gekoppelt, nicht dagegen die längste. Dies entspricht genau der Erwartung, da bei Aussendung der schnellsten Protonen keine Energie für eine Kernanregung verfügbar bleibt.

3. Anlagerungsreaktionen

So kann man die Prozesse (p, γ) und (n, γ) bezeichnen, bei welchen ein Teilchen an den Kern gebunden wird und die Bindungsenergie, gegebenenfalls auch die ursprüngliche kinetische Energie als γ-Strahlung frei wird, ohne daß ein Teilchen austritt. Unter den Reaktionen (p, γ) scheint am besten gesichert

$${}_6C^{12}\,(p, \gamma)\,{}_7N^{13}\,.$$

Das Endprodukt ist radioaktiv und kann daher identifiziert werden, damit kann der Prozeß als gesichert gelten.

In mehrfacher Beziehung besonders interessant sind die (n, γ)-Prozesse. Sie sind über das ganze

periodische System verteilt und bei den höheren Atomen die einzig beobachteten. Dies rührt daher, daß hier der Potentialwall des Kernes so hoch ist, daß er praktisch weder von außen noch von innen her von einem geladenen Teilchen bezwungen werden kann, sondern nur von Neutronen und γ-Strahlen. Das Produkt solcher Prozesse ist offenbar ein höheres Isotop des Ausgangselementes. Ist dieses radioaktiv, so kann es wieder chemisch identifiziert werden. Auf diese Weise haben Fermi und Mitarbeiter eine große Zahl solcher Reaktionen sichergestellt. Hierbei machten sie noch eine höchst interessante Beobachtung: die Wirkung der Neutronen steigt um ein Vielfaches, wenn man sie erst durch Paraffin gehen läßt. Diese Erscheinung findet ihre Erklärung darin, daß die Neutronen durch mehrfache elastische Zusammenstöße mit den gleich schweren Wasserstoffkernen rasch den größten Teil ihrer kinetischen Energie verlieren, und daß langsame Neutronen sich besonders leicht anlagern, einmal weil sie länger in Kernnähe verweilen, dann auch wahrscheinlich, weil Kernresonanzen bei kleinen Energien eintreten. Durch eine Art von umgekehrtem Mitführungsversuch konnte Fermi zeigen, daß Neutronen von nur etwa 100 m/sec wesentlich an dem Effekt beteiligt sind. So kommt es auch, daß der „Paraffineffekt" zunimmt, wenn man die Wärmebewegung im Paraffin durch Abkühlen herabsetzt — der erste Fall einer thermischen Beeinflussung von Kernvorgängen.

Falls bei einem solchen Prozeß das Umwandlungsprodukt nicht radioaktiv ist, bleibt nur die entstehende γ-Strahlung zum Nachweis übrig. Der erste Fall dieser Art ist von Lea in Cambridge beobachtet worden: Wasserstoff, mit Neutronen beschossen, sendet eine γ-Strahlung aus, welche bei der Vereinigung eines Protons mit einem Neutron zu einem Deuteron entsteht. Eine Reihe weiterer solcher Fälle hat Fleischmann aufgefunden. Auch hier ist charakteristisch, daß diese γ-Strahlen wesentlich nur mit verlangsamten Neutronen entstehen. Näheres über diese Versuche wird Herr Fleischmann selbst in seinem Vortrag berichten.

4. Kernphotoeffekt

Chadwick hat zwei Fälle der Reaktion (γ, n), der Umkehrung der vorigen beobachtet, nämlich die Aufspaltung eines Deuterons in ein Proton und ein Neutron, und die Abspaltung eines Neutrons aus dem Berylliumkern. Nach Versuchen von Chadwick, Gentner u. a. scheinen diese Prozesse in der Tat einige Analogie mit dem gewöhnlichen Photoeffekt aufzuweisen, sowohl bezüglich der Wellenlängenabhängigkeit, als auch in der Richtungsverteilung der ausgelösten Teilchen.

5. Kernanregung ohne Umwandlung

Ein solcher Prozeß ist in Abb. 1 unter $(\alpha, \alpha + \gamma)$ aufgeführt. Es handelt sich um die Anregung des Lithiumkernes (höchstwahrscheinlich ${}_3Li^7$) durch ein vorbeifliegendes α-Teilchen. Diese ursprüngliche Deutung der Li-γ-Strahlung war nach der Auffindung der Li-Neutronen zweifelhaft geworden, ist aber jetzt durch Schnetzler sichergestellt worden. Dieser zeigte, daß bei α-Energien zwischen 2,3 und $4{,}7 \cdot 10^6$ eV keinerlei Teilchenstrahlung, sondern nur γ-Strahlung auftritt; erst oberhalb dieses Energiebereiches setzt die Neutronenemission ein. Dies ist bisher der einzige bekannte Fall einer bloßen Kernanregung.

6. Künstliche Radioaktivität

„Positronenaktive" Kerne können durch folgende Prozesse erzeugt werden: (α, n), (d, n), (p, α), (p, γ), „elektronenaktive" durch (n, α), (n, p), (n, γ), (d, p), (α, p). Daß diesen beiden Gruppen von Umwandlungstypen kein einziger Typ gemeinsam ist, ist keineswegs so geheimnisvoll, wie es auf den ersten Blick scheint (vgl. weiter unten). In allen Fällen besitzen die ausgesandten Elektronen, bzw. Positronen ein kontinuierliches Energiespektrum, ähnlich dem der natürlichen β-Strahler.

Besonderes Interesse verdienen die Fälle künstlicher Radioaktivität, die aus den Arbeiten von Fermi und Mitarbeitern, Hahn und Meitner u. a. bei den schwersten Elementen bekannt geworden sind. Durch Beschießen von Uran mit Neutronen erhält man drei radioaktive Elemente, die ihrem chemischen Verhalten nach größere Ordnungszahl als 92 haben müssen (Transurane). Beschießt man dagegen Thorium mit Neutronen, so erhält man künstlich radioaktive Elemente, welche Bruchstücke einer bisher unbekannten radioaktiven Zerfallsreihe darstellen, nämlich derjenigen, in welcher die Massenzahlen von der Form $4n + 1$ sind.

7. Statistisches über die Typenhäufigkeiten

Bei der großen Zahl der bereits bekannten Umwandlungsreaktionen (rund 130) kann man schon einige statistische Betrachtungen wagen. In dem Häufigkeitsdiagramm Abb. 1 fällt auf, daß im Bereich der Austauschreaktionen gewisse Felder noch nicht besetzt sind. In allen diesen Fällen ist aber das diagonalsymmetrische Feld stark besetzt, d. h. der umgekehrte Prozeß ist bekannt. Reaktionen, die in beiden Richtungen beobachtet wurden, sind (α, n) und (α, p). Dagegen fehlen praktisch alle Reaktionen, bei denen ein Deuteron ausgestoßen wird (nur der Prozeß ${}_4Be^9\,(p, d)\,{}_4Be^8$ wird von Rutherford vermutet). Man kann dies wohl so deuten, daß das Deuteron selbst, welches eine innere Bindungsenergie von nur etwa $2 \cdot 10^6$ eV besitzt, nicht stabil genug ist, um leicht als selbständiger Kernbestandteil ausgestoßen zu werden. Dann bleibt als bemerkenswert nur noch das völlige Fehlen der Prozesse (p, n) übrig. Aber dieses läßt sich bei

näherer Betrachtung gut aus der bisherigen Beschränktheit unserer Versuchsbedingungen verstehen. Da Protonenstrahlen bisher nur mit verhältnismäßig geringer Energie zur Anwendung kommen können,

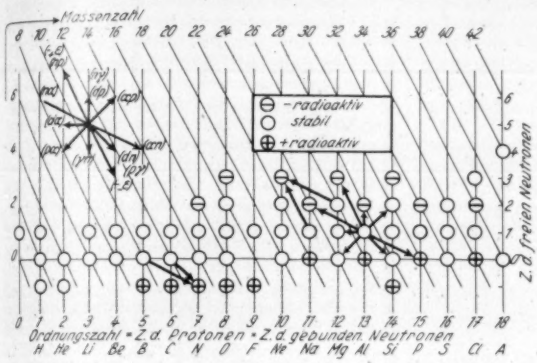


Abb. 2. Isotypendiagramm mit Umwandlungswegen

kann man einen beobachtbaren Umwandlungsprozeß damit im allgemeinen nur dann hervorrufen, wenn dieser Prozeß exoenergetisch (oder nur schwach endoenergetisch) ist. Die (p, n)-Prozesse sind nun stark endoenergetisch und daher bisher schwer beobachtbar. Dies lehrt ein Blick auf das Isotopendiagramm Abb. 2, in welchem für jeden durch einen Kreis bezeichneten Kern die Ordnungszahl an der senkrechten, die Massenzahl an der schrägen Linie abgelesen werden kann. Bei einem (p, n)-Prozeß sollte ein Isobar der nächsthöheren Ordnungszahl entstehen. Nun ist es eine bekannte Tatsache, daß unmittelbar benachbarte stabile Isobare im ganzen periodischen System nicht vorkommen. Daher kann nur ein radioaktiver Kern entstehen, welcher bestrebt ist, unter Aussendung eines Positrons wieder in den ursprünglichen stabilen Kern überzugehen. Dieser spontane Rückkehrprozeß kann nur exoenergetisch sein, und ist es erfahrungsgemäß in starkem Maße, daher ist der (p, n)-Prozeß selbst stark endoenergetisch.

In Abb. 2 wird jeder Umwandlungstyp durch einen Pfeil von bestimmter Länge und Richtung beschrieben. Als Beispiel sind alle bekannten Umwandlungen des Al eingetragen, ferner die Umwandlungen, die zu je einem elektronenaktiven und einem positronenaktiven Kern führen. Hierbei wird jetzt unmittelbar die oben erwähnte Tatsache verständlich, daß positronenaktive Kerne nur durch gewisse Umwandlungstypen, elektronenaktive Kerne nur durch gewisse andere Umwandlungstypen erzeugt werden können. Dies liegt daran, daß (mit wenigen unsicheren Ausnahmen) die elektronenaktiven Kerne „über", die positronen-aktiven „unter" dem Streifen der stabilen Kerne liegen, in welchen sie bei dem Zerfall zurückkehren.

Zum Schluß sei noch auf einen sehr interessanten Punkt hingewiesen. Wenn man sich mit Heisenberg die Kerne aus Protonen und Neutronen aufgebaut denkt, so zeigt sich, daß alle elektronenaktiven Kerne ungerade Neutronenzahl haben. Man kann auch sagen, das höchste bekannte stabile Isotop einer bestimmten Ordnungszahl hat gerade Neutronenzahl, und dies gilt nun fast ausnahmslos im ganzen periodischen System, auch wo radioaktive Isotope bisher nicht bekannt sind (einzige Ausnahmen: Be, C). Dies liegt ganz im Sinne der Heisenbergschen Theorie, wonach die Neutronen im Kern Zweierschalen bilden. Wenn man immer mehr Neutronen in einen Kern einbaut, so tritt die Gefahr des Instabilwerdens immer nur bei unpaarigen Neutronen ein, niemals bei der Vervollständigung einer Zweierschale.

Zusammenfassung

Es wird ein Überblick über die heute bekannten Kernreaktionen gegeben. Daran werden Betrachtungen über die Häufigkeit der verschiedenen Umwandlungstypen und die Stabilität ihrer Produkte geknüpft.

(Eingegangen am 24. September 1935)

Die für den Bau der Atomkerne maßgebenden Kräfte

Von C. F. v. Weizsäcker, Leipzig

Inhalt: I. Einleitung. 1. Allgemeine Problemstellung. 2. Einfache Schlüsse aus der Erfahrung. — II. Ableitung der Kernkräfte aus den empirischen Bindungsenergien. 3. Methode und Ergebnisse der neueren Untersuchungen. 4. Theorie der leichtesten Kerne. 5. Theorie der schweren Kerne nach der Thomas-Fermi-Methode. 6. Theorie der schweren Kerne nach der Hartreemethode. 7. Kräfte zwischen gleichartigen Teilchen. 8. Phänomenologische Theorie der Massendefekte. — III. Versuch einer Ableitung der Kernkräfte aus der Theorie des β-Zerfalls. 9. Die Grundlagen der Vorstellung der Austauschkraft. 10. Der Zusammenhang mit der Theorie des β-Zerfalls von Fermi. 11. Spezielle Konsequenzen der Theorie. — Zusammenfassung.

I. Einleitung

1. Allgemeine Problemstellung

Die meisten neueren theoretischen Untersuchungen über die Atomkerne gehen aus von der Annahme von Heisenberg, daß die Kerne aus

Protonen und Neutronen zusammengesetzt sind und daß die Bewegung dieser Teilchen im Kern den Gesetzen der Quantenmechanik gehorcht. Diese Hypothese hätte sich endgültig bewährt, wenn es gelänge, die Eigenschaften des Kernbaus und der Kernreaktionen deduktiv aus ihr abzuleiten. Das ist bis jetzt nicht möglich gewesen, weil wir die Kräfte nicht genau kennen, die zwischen diesen Teilchen wirken. Die Bestimmung dieser Kräfte ist daher gegenwärtig die wichtigste Aufgabe der Kerntheorie.

Gesucht werden dabei drei Kraftgesetze: die Kraft zwischen zwei Protonen, zwischen Proton und Neutron und zwischen zwei Neutronen, jeweils als Funktion der gegenseitigen Lage der beiden Teilchen. Unmittelbar lassen sich aus der Erfahrung nur drei wichtige Eigenschaften dieser Kräfte ablesen: ihre Größenordnung, die Symmetrie zwischen Protonen und Neutronen und die Existenz eines Absättigungsphänomens.

2. Einfache Schlüsse aus der Erfahrung

Die Reichweite der Kräfte zwischen den Kernteilchen wird man ungefähr gleich dem Radius der einfachsten Kerne setzen dürfen (etwa $3 \cdot 10^{-13}$ cm) und die potentielle Energie zweier Kernteilchen in diesem Abstand ungefähr gleich der Bindungsenergie, d. h. gleich dem im Energiemaß gemessenen Massendefekt der leichtesten Kerne. Diese rohe Größenordnungsabschätzung zeigt, daß die Kernkräfte in diesen Abständen etwa zehnmal größer sind als die Coulombsche Abstoßung zweier Protonen. Die Wirkungsquerschnitte und Energieausbeuten der Streu- und Zertrümmerungsversuche bestätigen die Abschätzung, gestatten bis jetzt aber leider keine wesentliche Präzisierung.

Die Tatsache, daß bei leichten Kernen die Kernmasse stets ungefähr gleich der doppelten Kernladung ist, d. h. daß diese Kerne stets ungefähr gleichviele Neutronen wie Protonen enthalten, zeigt, daß die Kernkräfte hinsichtlich der beiden Teilchensorten näherungsweise symmetrisch sind. Am einfachsten wird das erklärt durch die ursprüngliche Annahme von Heisenberg, daß überhaupt nur zwischen Proton und Neutron beträchtliche Kräfte auftreten; dann bewirkt die Gleichheit von Aktion und Reaktion unmittelbar, daß keine der beiden Teilchensorten vor der anderen ausgezeichnet ist. Es ist aber gut möglich, daß auch zwischen gleichartigen Teilchen starke Kräfte wirken, wenn nur das Kraftgesetz zwischen Proton und Proton dasselbe ist wie zwischen Neutron und Neutron. Zu diesen Kernkräften im engeren Sinne kommt die Coulombsche Abstoßung der Protonen, die hinreichend zu sein scheint, um die Abweichung des Baues der schweren Kerne von der Symmetrie zu erklären (vgl. Nr. 8).

Die Bindungsenergien und Volumina der Kerne sind ungefähr proportional zur Anzahl der in ihnen enthaltenen Teilchen. Dieses Verhalten ähnelt dem Verhalten von Flüssigkeiten und festen Körpern. Wie in der van der Waalsschen Theorie kann man es durch die Annahme einer starken Abstoßung zwischen den Kernteilchen bei zu starker Annäherung aneinander erklären. Majorana hat aber gezeigt, daß schon ohne diese etwas künstliche Annahme über die Kraftfunktion die Heisenbergsche Hypothese einer Austauschkraft zwischen Proton und Neutron zum selben Ergebnis führt. Die Austauschkraft unterscheidet sich von der normalen Kraft dadurch, daß sie den Zustand der wechselwirkenden Teilchen nicht unverändert läßt, sondern mit einem Platzwechsel der elektrischen Ladung verbunden ist. Diese Austauschkraft gehorcht sehr ähnlichen Gesetzen wie die chemischen Molekularkräfte; sie führt zu einer Absättigung der Kraftwirkung, d. h. sie erlaubt nicht, daß ein einzelnes Proton beliebig viele Neutronen bindet und umgekehrt und führt damit automatisch zu einem flüssigkeitsähnlichen Verhalten der Kerne.

Zu einer genaueren Kenntnis der Kernkräfte scheint es heute zwei Wege zu geben: die Verfeinerung der oben aufgezählten Schlüsse aus der Erfahrung durch den Versuch der Konstruktion eines genaueren Kernmodells (II.), und dem Versuch einer Deduktion der Kraftgesetze aus allgemeinen theoretischen Erwägungen, die es gestatten, einen Zusammenhang zwischen dem Problem der Kernkräfte und dem Problem des radioaktiven β-Zerfalls herzustellen (III.). Der erste Weg erscheint heute als der zuverlässigere; der zweite Weg verspricht aber, wenn er sich als gangbar erweisen sollte, das Problem grundsätzlicher und allgemeiner zu lösen.

II. Ableitung der Kernkräfte aus den empirischen Bindungsenergien

3. Methode und Ergebnisse der neueren Untersuchungen

Unter Berücksichtigung der soeben aufgezählten Schlüsse aus der Erfahrung wurden in den Arbeiten, über die hier berichtet werden soll, für die Kraftgesetze willkürlich gewisse einfache Funktionen der Lage der wechselwirkenden Teilchen (z. B. Exponentialfunktionen ihres gegenseitigen Abstandes) angesetzt, die noch einige unbestimmte Parameter enthielten. Mit diesem Ansatz wurden die Bindungsenergien der Kerne quantenmechanisch berechnet oder abgeschätzt und die Parameter dann so bestimmt, daß die theoretischen Bindungsenergien mit den empirischen möglichst genau übereinstimmten. Auf diese Weise konnte man hoffen, die Form des wahren Kraftgesetzes wenigstens angenähert abzuleiten.

Der Verlauf der Rechnung ist wesentlich verschieden für die leichtesten (H_1^2 bis He_2^4) und die schwereren Kerne. Die Eigenfunktionen der leichtesten Kerne, die aus höchstens vier Teilchen bestehen, lassen sich noch mit einiger Genauigkeit quantenmechanisch berechnen; dagegen sind wir für die komplizierteren Kerne auf die weniger genauen statistischen Rechenmethoden von Thomas und Fermi und von Hartree angewiesen.

Es hat sich in diesen Arbeiten als möglich erwiesen, die Kräfte zwischen gleichartigen Teilchen vorläufig ganz zu vernachlässigen. Bei der geringen Genauigkeit der Rechnungen bedeutet das aber nur, daß ihr Anteil an der Bindungsenergie wahrscheinlich 20 v. H. nicht übersteigt. Für die Kraft zwischen Proton und Neutron bewährt sich die Vorstellung der Austauschkraft. Das Austauschpotential scheint bei wachsendem Abstand r der Teilchen sehr rasch abzunehmen. Es wird in den meisten neueren Arbeiten durch den zweiparametrischen Ausdruck

$$J(r) = a\, e^{-b^2 r^2} \qquad (1)$$

dargestellt; es ergibt sich

$$a = (70 \pm 25)\cdot 10^{-3}\ \text{M.E.},\quad b = 1{,}7 \pm 0{,}3 \left(\frac{e^2}{m c^2}\right)^{-1}.$$

Die Einheiten bedeuten:

$$\text{M.E.} = \frac{1}{16}\cdot M_{O_{16}}\cdot c^2 \approx 1{,}1\cdot 10^6\ \text{eV};$$

$$\frac{e^2}{m c^2} = 2{,}8\cdot 10^{-13}\ \text{cm},$$

4. Theorie der leichtesten Kerne

Der Massendefekt des Deuterons ist sehr viel geringer, als man durch Extrapolation von den Massendefekten des α-Teilchens und der schwereren Kerne her erwartet hätte. Wigner[1]) hat zur Erklärung dieser Tatsache angenommen, daß sich beim Deuteron die potentielle Energie der Bindung und die kinetische Nullpunktsenergie nahezu die Waage halten. Fügt man ein weiteres Deuteron hinzu, und baut so ein α-Teilchen auf, so treten weitere Anziehungskräfte auf, die die Protonen und Neutronen noch etwas näher zusammenrücken lassen. Wenn das Potential zwischen Proton und Neutron hinreichend stark vom Abstand abhängt, so nimmt die potentielle Energie dabei so viel stärker zu als die kinetische Nullpunktsenergie, daß die Bindungsenergie des Grundzustandes — als kleine Differenz dieser beiden großen Beträge — prozentual außerordentlich stark anwächst.

Neuerdings hat Feenberg[2]) gezeigt, daß die Wignerschen Rechnungen nicht nur für eine gewöhnliche Anziehungskraft, sondern auch für eine Austauschkraft fast unverändert richtig bleiben. Feenberg hat die Rechnung außerdem auf die inzwischen entdeckten Kerne vom Gewicht 3 (H_1^3, He_2^3) ausgedehnt. Er konnte mit Kräften zwischen Proton und Neutron allein keine Übereinstimmung mit der Erfahrung erzielen und glaubte daraus auf das Vorhandensein starker Kräfte zwischen gleichartigen Teilchen schließen zu müssen. Im Leipziger Institut hat Herr Dolch[3]) dasselbe Problem behandelt und gefunden, daß der Ansatz von Feenberg noch wesentlich verbessert werden kann. Dolch erhält unter Vernachlässigung der hypothetischen Kräfte zwischen gleichartigen Teilchen aus den Massendefekten von H_1^2, H_1^3 und He_2^4 je eine Beziehung zwischen den beiden Parametern a und b des Potentials (1). Diese Beziehungen sind in Abb. 1 unter „Variationsmethode“

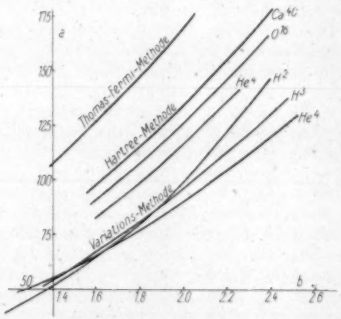


Abb. 1. Zusammenhang zwischen den Konstanten des Kraftgesetzes (1)

graphisch dargestellt. Die Schnittpunkte der Kurven sind nicht sehr genau definiert, da die drei Kurven einander unter sehr spitzen Winkeln schneiden; sie liegen aber jedenfalls in einem befriedigend kleinen Gebiet. Ferner ergibt sich nach Dolch der Unterschied der Massendefekte von H_1^3 und He_2^3 in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung. Die Theorie der leichtesten Kerne ist daher heute zwar noch unvollständig, aber frei von inneren Widersprüchen.

5. Theorie der schwereren Kerne nach der Thomas-Fermi-Methode

Die Ergebnisse über das Kraftgesetz werden erst gesichert sein, wenn sie sich an dem großen Material der Massendefekte der schwereren Kerne bestätigen. Majorana[4]) hat die statistische Rechenmethode von Thomas und Fermi auf den Fall einer Austauschkraft übertragen und auf die Atom-

[1]) E. Wigner, Phys. Rev. **43** (1933), 252.
[2]) E. Feenberg, Phys. Rev. **47** (1935), 850.
[3]) H. Dolch, im Erscheinen.
[4]) E. Majorana, Zeitschr. f. Phys. **82** (1933), 137.

kerne angewandt. Dabei schien es aber notwendig[5,6]), eine etwa doppelt so große Kraft zwischen Proton und Neutron anzunehmen wie in der Theorie der leichtesten Kerne (die Kurve „Thomas-Fermi-Methode" in Abb. 1 zeigt den Zusammenhang zwischen a und b, der nach dieser Methode aus den mittleren Massendefekten pro Teilchen der schwereren Kerne folgt). Man kann zeigen, daß daran die Ungenauigkeit der statistischen Methode die Schuld trägt. Daher wurde in neueren Arbeiten im Institut von Prof. Heisenberg in Leipzig versucht, genauere Rechenmethoden zu finden.

Die nächstliegende Verbesserung der Methode ist die Berücksichtigung der Oberflächeneffekte. Majorana hat gezeigt, daß ein sehr großer Kern sich im wesentlichen wie ein Flüssigkeitstropfen verhält. Seine Methode lieferte eine räumlich konstante Teilchendichte im Kerninnern, die an der Oberfläche des Kerns unstetig gegen Null abfiel. Dementsprechend ergab sie einen direkt zum Kernvolumen proportionalen Energieinhalt der Kerne. In Wirklichkeit muß man aber bei den Kernen genau so wie bei den makroskopischen Flüssigkeiten ein zur Oberfläche proportionales Zusatzglied zur Energie, eine Oberflächenspannung erwarten. Bei makroskopischen Flüssigkeiten beruht dieser Energiezusatz darauf, daß die Teilchen nahe der Oberfläche unter anderen Kraftwirkungen stehen als im Innern der Flüssigkeit; die Oberflächenspannung ist eine Korrektur der inneren potentiellen Energie der Flüssigkeit. Bei den Kernen rührt der größere Beitrag her von einem wellenmechanischen Zusatz zur kinetischen Energie, der zur Steilheit des Dichteabfalls an der Oberfläche proportional ist: je steiler dieser Dichteabfall ist, desto höhere Frequenzen — und das heißt wellenmechanisch desto höhere kinetische Energien — kommen bei einer Fourieranalyse der Dichteverteilung in den Eigenfunktionen vor.

Dieser Effekt läßt sich durch eine Erweiterung der Thomas-Fermimethode berücksichtigen[7]). Die Übereinstimmung mit der Theorie der leichtesten Kerne wird aber durch die erweiterte Methode nicht verbessert. Die Ergebnisse über die Dichteverteilung können immerhin als Größenordnungsabschätzungen gelten. Die Breite der Oberflächenschicht, in der die Dichte nicht mehr konstant ist, ergibt sich unabhängig vom Kernvolumen etwa gleich der anderthalbfachen Abfallsbreite des zugrundegelegten Austauschpotentials. In den Rechnungen über die Streuung langsamer Neutronen[8]), in denen es wichtig ist, die Breite des Potentialabfalles am Kernrand zu kennen, wird man diesen Dichteabfall einsetzen müssen.

Die Breite der Oberflächenschicht dürfte etwa gleich $^2/_3$ Elektronenradien sein, d. h. kaum kleiner als der Radius der leichtesten Kerne. In diesen — etwa von C an abwärts — kann daher kein Gebiet konstanter Dichte mehr vorhanden sein. Die Übertragung der Thomas-Fermimethode auf diesen Fall hat Herr Flügge[9]) durchgeführt. Die Ergebnisse ergänzen und bestätigen die bisher aus dieser Methode gezogenen Konsequenzen.

6. Theorie der schwereren Kerne nach der Hartreemethode

Der nächste Schritt zur Verbesserung der Rechnungen ist der Übergang zu der Methode von Hartree. Diese liefert bekanntlich die beste Näherungslösung der Schrödingergleichung, die möglich ist, solange man annimmt, daß die Kraftwirkung auf ein Teilchen nicht von der augenblicklichen Lage der übrigen Teilchen abhängt, sondern durch ein ausgeschmiertes mittleres Feld dargestellt werden kann. Sie ist dadurch der adäquate mathematische Ausdruck desjenigen Kernmodells, das annimmt, die einzelnen Protonen und Neutronen im Kern bewegten sich unabhängig voneinander. Der Erfolg der Methode ist also ein Maß für die Richtigkeit dieser Vorstellung.

Die strenge Durchführung der Hartreemethode ist sehr mühsam. Eine Annäherung hat Heisenberg[10]) erreicht durch plausible einfache Annahmen über das Potential im Kern. Die Beziehung zwischen a und b, die sich für He ergibt (Abb. 1), liegt der aus der Variationsmethode gewonnenen schon verhältnismäßig nahe; für größere Kerne wird die Übereinstimmung schlechter; für sehr große Kerne liefert schließlich die Thomas-Fermimethode von Majorana zugleich die strenge Lösung des Hartreeproblems. Das heißt, je größer ein Kern ist, desto größer ist der Fehler, den man macht, wenn man annimmt, daß jedes Teilchen mit allen anderen Teilchen gleichmäßig wechselwirke. Ein korrektes Modell müßte also berücksichtigen, daß jedes Teilchen hauptsächlich von seinen unmittelbaren Nachbarn beeinflußt wird.

Dagegen liefert das Ergebnis keinen Hinweis auf eine ausgezeichnete Rolle der α-Teilchen im Kern. Man wird daher die α-Teilchen nicht als „Moleküle" der „Kernflüssigkeit" betrachten dürfen. Soweit solche anschaulichen Analogien zulässig sind, muß man eher sagen, daß die α-Teilchen in der Kernflüssigkeit zum größten Teil dissoziiert sind und daß die Protonen und Neutronen in ihr zwar durch dieselben Kräfte gebunden sind, die für die Stabilität des α-Teilchens maßgebend sind, daß sie

[5]) W. Heisenberg, Rapport du VIIme Congrès Solvay, Paris (1934).
[6]) G. C. Wick, Nuovo Cimento **11** (1934), 227.
[7]) C. F. v. Weizsäcker, Zeitschr. f. Phys. **96** (1934), 431.
[8]) H. A. Bethe, Phys. Rev. **47** (1935), 747.
[9]) S. Flügge, Zeitschr. f. Phys. **96** (1935), 456.
[10]) W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. **96** (1935), 473.

aber nur vorübergehend mit ihren Nachbarn zu α-Teilchen zusammentreten. Eine mathematische Beschreibung dieses Aufbaus ist noch nicht ausgearbeitet; man darf nach dem bisher Erreichten immerhin hoffen, daß sie die Übereinstimmung mit der Theorie der leichtesten Kerne soweit herstellen würde, wie es bei dem willkürlichen Kraftansatz (1) möglich ist.

7. Kräfte zwischen gleichartigen Teilchen

Als Beweis für eine starke unmittelbare Wechselwirkung zwischen je zwei gleichartigen Teilchen ist gelegentlich die deutliche energetische Auszeichnung der Kerne mit geraden Neutronen- und Protonenzahlen aufgefaßt worden. Eine einfachere Erklärung bietet aber die Annahme, daß es für die Protonen und Neutronen im Kern keine entarteten Zustände gibt. Denn dann bildet wegen des Pauliprinzips jeder Kern mit gerader Protonen- bzw. Neutronenzahl eine abgeschlossene Schale, und das scheint bei einem genaueren Vergleich mit der Erfahrung[11]) zur Erklärung der Auszeichnung gerader Teilchenzahlen zu genügen. Theoretisch erscheint diese Annahme durchaus ungezwungen. Denn das Auftreten entarteter Zustände in der Atomhülle rührt nur von der hohen Symmetrie des zentralen Coulombfeldes des Kerns her; im Innern der Kerne ist dagegen kein Zentralfeld vorgegeben, und der Mißerfolg der Hartreemethode bei schweren Kernen zeigt sehr deutlich, wie falsch es ist, die Kraftwirkung der übrigen auf ein herausgegriffenes Teilchen durch ein ausgeschmiertes Zentralfeld zu ersetzen.

8. Phänomenologische Theorie der Massendefekte[12])

Man kann versuchen, die bisher entwickelten Modellvorstellungen zu einer phänomenologischen Theorie zusammenzufassen, die zwar keine unmittelbare Auskunft über die Kernkräfte liefert, aber einer künftigen genaueren Theorie das Erfahrungsmaterial in unmittelbar deutbarer Form verfügbar macht. So versuchen wir, die Massendefekte als Summe von drei einfach gebauten Gliedern zu schreiben: der eigentlichen Bindungsenergie der Majoranaschen Kernflüssigkeit, die für schwere Kerne und gegebenes Mischungsverhältnis der Protonen und Neutronen zur Teilchenzahl proportional ist, einer Oberflächenspannung und der Coulombschen Abstoßungsenergie der Protonen. Die Abhängigkeit dieses Ausdrucks von den beiden Variablen Protonenzahl Z und Neutronenzahl N läßt sich in theoretisch plausibler Weise durch eine Formel mit fünf frei wählbaren Parametern darstellen. Bringt man die Formel in Übereinstimmung mit der Erfahrung, so geben die Zahlwerte der Parameter in einfacher Weise die Volumen- und Oberflächenenergien pro Teilchen und die Kernradien an. Zum Vergleich stehen die empirischen Massendefekte, die Lage der stabilen Isotopen und die Kernradien zur Verfügung.

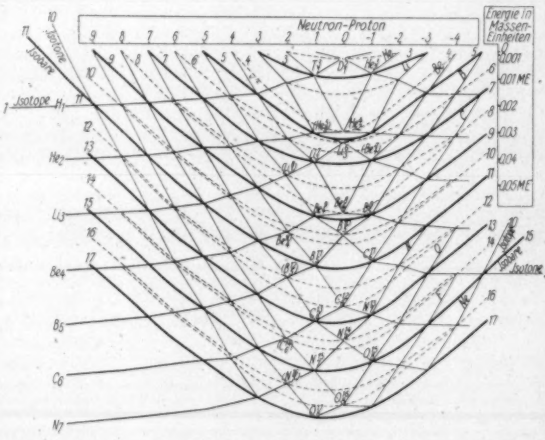


Abb. 2. Empirische und extrapolierte Massendefekte leichter Kerne nach H. Euler (Abszisse N—Z)

Wie man schon auf Grund des relativ glatten Verlaufs der Astonschen „Packungsbrüche" durch das periodische System vermuten konnte, gewährt die Formel trotz ihrer Einfachheit einen einheitlichen Überblick über das System aller Kerne. Immerhin deuten sich periodische Schwankungen der Massendefekte um den angenommenen glatten Verlauf an, die den von Gamow[13]) hervorgehobenen Schwankungen der Zusammensetzung der stabilen Kerne analog sind und auf eine den Zweierschalen überlagerte höhere Schalenstruktur schließen lassen.

Die Übereinstimmung mit der Erfahrung läßt sich noch wesentlich verbessern, wenn man den Ausdruck als Interpolationsformel für ein kleineres Gebiet, z. B. die neuerdings sehr genau bekannten Massendefekte der leichteren Kerne (etwa bis Ne_{10}^{20}) benutzt. Herr Euler in Leipzig hat alle empirischen Daten über dieses Gebiet (direkt bestimmte Massendefekte und Ungleichungen, die aus Stabilitäts-

[11]) C. F. v. Weizsäcker, a. a. O., §§ 4 u. 5.
[12]) C. F. v. Weizsäcker, a. a. O., § 5.
[13]) G. Gamow, Zeitschr. f. Phys. **89** (1934), 592.

betrachtungen folgen) graphisch dargestellt und die Massendefekte der nicht bekannten (meist labilen) Kerne durch einfache Grenzbetrachtungen extrapoliert (Abb. 2). Die dem empirischen Material innewohnenden Gesetzmäßigkeiten zeigen sich dabei so deutlich, daß für die noch unbekannten Kerne nur wenig Freiheit bleibt und die Figur vermutlich schon eine ziemlich genaue Voraussage von Massendefekten und Zerfallsenergien gestattet. Paßt man die Parameter der phänomenologischen Formel diesen Daten an, so ergibt sich Abb. 3. Die Übereinstimmung mit der Erfahrung zwischen Be^8 und

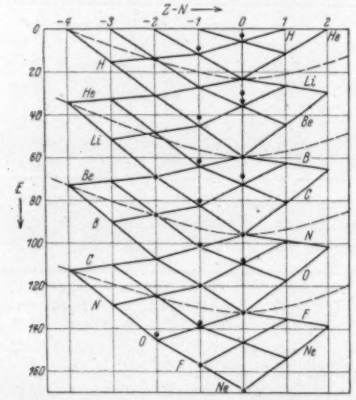


Abb. 3. Massendefekte leichter Kerne
(Punkte experimentell, Geradennetz theoretisch)

Ne^{20} ist sehr befriedigend. Daß das verwendete Flüssigkeitsmodell für noch leichtere Kerne ungenau wird, ist natürlich.

Die bisher entwickelten Modellvorstellungen scheinen demnach im wesentlichen bereits richtig zu sein und es erscheint aussichtsreich, durch ihren Ausbau zu einer quantitativen Theorie gleichzeitig definitive Aussagen über die Kernkräfte anzustreben.

III. Versuch einer Ableitung der Kernkräfte aus der Theorie des β-Zerfalls

9. Die Grundlagen der Vorstellung der Austauschkraft

Heisenbergs Vorstellung, daß die Kraftwirkung zwischen Proton und Neutron mit einem Austausch der Ladung verbunden sei, war ursprünglich nicht aus dem empirischen Argument gewonnen, daß sich damit das Absättigungsphänomen der Kernkräfte erklären läßt, sondern aus Überlegungen über die Gesetze des β-Zerfalls. Wenn der Kern nur aus Protonen und Neutronen besteht, dann müssen die beim β-Zerfall emittierten Elektronen beim Zerfallsprozeß erst entstehen. Ein Neutron muß also die Fähigkeit haben, sich unter Emission eines Elektrons in ein Proton zu verwandeln. Wenn sich nun ein Proton in der Nachbarschaft eines Neutrons befindet, so muß ohne Energiezufuhr von außen der folgende Prozeß möglich sein: das Neutron verwandelt sich unter Emission eines Elektrons in ein Proton; das benachbarte Proton absorbiert das Elektron und verwandelt sich dadurch in ein Neutron. Im ganzen hat nur ein Ladungsaustausch (und eventuell gleichzeitig ein Spinaustausch) stattgefunden. Genau so wie der Elektronenaustausch zwischen Atomen die chemischen Kräfte der homöopolaren Bindung zur Folge hat, so muß auch dieser Ladungsaustausch eine Kraftwirkung zwischen Proton und Neutron hervorrufen. In dieser Weise ergibt sich fast zwangsläufig die Existenz einer Austauschkraft zwischen Proton und Neutron. Es ist nur die Frage, ob diese Kraftwirkung quantitativ ausreicht, um die Bindung der Kerne zu erklären.

10. Der Zusammenhang mit der Theorie des β-Zerfalls von Fermi

Ausgehend von der Vorstellung von Pauli, daß neben dem Elektron noch ein weiteres, neutrales Teilchen (Neutrino) emittiert werde, hat Fermi eine quantenmechanische Theorie des β-Zerfalls entwickelt, die qualitativ im Einklang mit der Erfahrung ist. Aus ihr läßt sich nun auch die Existenz und die Größe der Austauschkraft deduzieren. Damit erscheint es möglich, auf einem direkten theoretischen Weg zur Kenntnis der Kernkräfte zu kommen.

Leider ist aber auch der Ansatz von Fermi noch nicht eindeutig. Seine wesentlichen Erfolge beruhen genau so wie die Erfolge des Heisenbergschen Kernmodells darauf, daß er erlaubt, die quantentheoretische Kinematik auf die Kernprobleme anzuwenden. Die Wechselwirkungskräfte, die in dieses kinematische Schema einzusetzen sind, bleiben aber auch hier zunächst unbestimmt. Denn zwar gestattet die Fermische Theorie, die Kraft zwischen den beiden schweren Teilchen Proton und Neutron abzuleiten; aber sie muß dazu eine Kenntnis der Wechselwirkungskraft zwischen den schweren Teilchen und den beim β-Zerfall entstehenden leichten Teilchen voraussetzen. Ob aber überhaupt ein Grund besteht, für diese Kraft ein besonders einfaches Gesetz zu erwarten, wäre wohl nur zu entscheiden, wenn wir ein tiefergehendes Verständnis des Vorganges hätten, das vermutlich erst aus einer prinzipiellen Theorie über die Natur der Elementarteilchen wird hervorgehen können.

11. Spezielle Konsequenzen der Theorie

Vorläufig bleibt daher nichts übrig, als die Konsequenzen der nächstliegenden Ansätze durch-

zudiskutieren. Neben einem ursprünglichen einfachen Ansatz von Fermi liegen Abänderungsvorschläge von Bethe und Peierls[14]) und von Konopinski und Uhlenbeck[15]) vor. Diese letzteren scheinen die Erfahrungen über den β-Zerfall gut darzustellen; sie können aber wohl noch nicht als endgültig angesehen werden.

Die Größe der theoretischen Austauschkraft ergab sich bei Fermi[16]) als viel zu gering. Nach den neuen Vorschlägen wäre dagegen ungefähr Übereinstimmung mit der Erfahrung zu erreichen. Leider treten aber bei der Berechnung der Austauschkraft theoretische Schwierigkeiten auf, die den Schwierigkeiten der Quantenelektrodynamik (Selbstenergie des Elektrons usw.) analog sind. Dadurch wird eine quantitative Festlegung der Austauschkraft auch bei gegebenem Kraftansatz in der Fermischen Theorie vorläufig verhindert und es bleibt bei Größenordnungsabschätzungen. Es ist daher nicht sicher, ob an diesem Punkt noch eine Diskrepanz zwischen Theorie und Erfahrung vorliegt.

Gemeinsam ist den verschiedenen Ansätzen, daß die Kraft zwischen Proton und Neutron die größte Kernkraft ist. In höherer Näherung tritt allerdings durch gleichzeitigen Austausch von zwei Elektronen bzw. Positronen auch eine Austauschkraft zwischen zwei Neutronen bzw. zwei Protonen auf. Sie ist aber kleiner als die Kraft zwischen Proton und Neutron; die genannten Schwierigkeiten verhindern wieder eine quantitative Bestimmung des Verhältnisses. Wegen der Gleichartigkeit zwischen den Prozessen mit Elektronen und mit Positronen stört sie die Symmetrie zwischen Proton und Neutron nicht.

Ferner ist den Ansätzen gemeinsam der Abfall des Potentials mit einer hohen Potenz des Abstands zwischen Proton und Neutron (r^5 bis r^9). Das paßt zu der Annahme von Wigner, daß der Potentialabfall sehr steil sei. Zu der Abhängigkeit der Kraft vom gegenseitigen Abstand der Teilchen tritt aber noch eine Abhängigkeit von ihrer gegenseitigen Spinorientierung[17]). Die genaue Form dieser Spin-Spin- und Spin-Bahnkraft hängt von der Form des Ansatzes ab; jedenfalls ist sie aber wesentlich größer als die Wirkung des magnetischen Moments des Spins. Dieses Ergebnis bedeutet, daß die Kopplungsverhältnisse zwischen den verschiedenen Drehimpulsvektoren der Bahnen und Spins im Kern nicht wie in der Theorie der Atomhülle aus den elektrischen und magnetischen Kräften berechnet werden können. Dadurch wird auch eine deduktive Theorie der Kernspins vorläufig unmöglich gemacht. Umgekehrt wird nun auch die Spinsystematik interessant für das Problem der Kernkräfte; vielleicht wird später einmal gerade eine empirische Ordnung der Kernspins zur Entscheidung zwischen den verschiedenen Ansätzen in der Theorie des β-Zerfalls beitragen können.

Zusammenfassung

Bericht über neuere Versuche einer theoretischen Ableitung der Kernkräfte.

[14]) H. A. Bethe, Diskussionsbemerkung auf dem Londoner Kongreß 1934.

[15]) E. J. Konopinski u. G. E. Uhlenbeck, Phys. Rev. **48** (1935), 7.

[16]) J. Tamm, D. Ivanenko, Nature **133** (1934), 981.

[17]) Nach unveröffentlichten Rechnungen des Vortragenden.

(Eingegangen am 14. Oktober 1935)

2. Einzelvorträge

Beobachtungen über den Durchgang der Ultrastrahlung durch Materie

Von H. Kulenkampff, München

Inhalt: Koinzidenzmessungen mit senkrecht übereinanderliegenden Zählrohren und Absorberschichten zwischen bzw. über den Zählrohren. Feststellung einer sekundären Korpuskularstrahlung mit einer Reichweite von etwa 35 cm Fe, die im Absorber durch eine nichtionisierende Strahlung (γ-Strahlung) mit einem Absorptionskoeffizienten von etwa 0,009 cm^{-1} (Fe) ausgelöst wird.

I. Ziel der Messungen

Im vorigen Jahre habe ich über Messungen an Ultrastrahlungskorpuskeln berichtet, die von Herrn H. Maass ausgeführt wurden[1]). Es wurden dabei mit zwei senkrecht übereinanderliegenden Zählrohren die Koinzidenzen bestimmt mit Absorberschichten (Fe) verschiedener Dicke zwischen (Fall A) bzw. über den Zählrohren (Fall B). Im Falle A erhält man die Abnahme der Anzahl durchgehender Korpuskeln als Funktion der Schichtdicke (Reichweitenverteilung), während im Falle B eine durch eine nichtionisierende Strahlung im Absorber ausgelöste Korpuskularstrahlung zusätzliche Koinzidenzen erzeugen kann, die sich aus der Differenz der Meßreihen B—A ergeben. Die damaligen Messungen zeigten das Auftreten einer solchen, offenbar ziemlich durchdringenden Sekundärstrahlung, über die jedoch noch keine exakten Aussagen möglich waren, da sich die Messungen nur bis zu Schichtdicken von 18 cm Fe erstreckten und da die Genauigkeit zur sicheren Festlegung der Differenz noch unzureichend war.

Die Messungen sind seither durch H. Maass erweitert und verbessert, sowie in einigen Punkten durch gesonderte Messungen von E. Bagge ergänzt

[1]) H. Kulenkampff, Zeitschr. f. techn. Phys. **15** (1934), 572; ausführliche Veröffentlichung: H. Maass, Phys. Zeitschr. **35** (1934), 858.

worden. Sie erstrecken sich jetzt mit größerer Genauigkeit bis 70 cm Fe und sind, statt der im vereinfachten Schema angegebenen Anordnung, mit 3, teilweise mit 4 Zählrohren in einer senkrechten Linie ausgeführt worden. Man erreicht damit eine weitere Ausschaltung unechter Koinzidenzen, außerdem war es möglich, den früher zur Herabsetzung der Anzahl zufälliger Koinzidenzen verwendeten Seitenpanzer fortzulassen, der, wie inzwischen auch von anderer Seite festgestellt worden ist, den Kurvenverlauf merklich verfälscht.

II. Ergebnisse der Messungen

Die Ergebnisse der neuen Messungen sind in Abb. 1 dargestellt. Die Ordinaten sind in willkürlichen Einheiten angegeben, da die Messungen mit

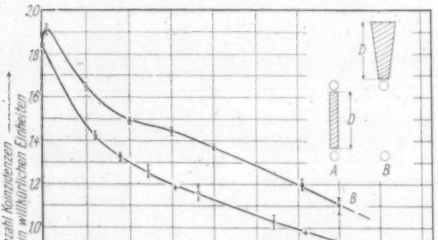


Abb. 1. Koinzidenzzahlen in Abhängigkeit von der Fe-Absorberdicke zwischen (A) bzw. über (B) den Zählrohren

verschiedener Anzahl von Zählrohren und verschiedenen Abständen ausgeführt sind. Die (statistischen) Fehlergrenzen sind für jeden Meßpunkt durch vertikale Striche angegeben. Zufällige Koinzidenzen sind in Abzug gebracht.

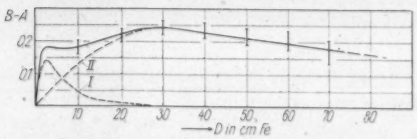


Abb. 2. Differenz $B-A$ nach Abb. 1: Sekundärstrahlung aus dem Absorber

1. Kurve A zeigt die Abnahme der Anzahl Korpuskeln mit wachsender Absorberdicke zwischen den Zählrohren. Unechte Koinzidenzen, d. h. solche, die nicht durch ein einzelnes, sondern zwei oder mehr miteinander gekoppelte Teilchen bewirkt werden, sind, wie erwähnt, durch die Meßmethode nach Möglichkeit ausgeschaltet; sie machen vorwiegend im Bereich bis etwa 25 cm Fe einen zwar geringen, aber doch zu berücksichtigenden Bruchteil aus. Die Kurve gibt also mit erheblicher Sicherheit die wahre Reichweitenverteilung der am Beobachtungsort ankommenden Korpuskeln an. Zum Vergleich mit anderen derartigen Messungen sind als + Ergebnisse von Street, Woodward und Stevenson[2]), auf gleiche Anfangsintensität umgerechnet, eingetragen. Die Übereinstimmung ist sehr gut und erlaubt, die Kurve über den von uns gemessenen Bereich zu verlängern. Erwähnt sei, daß einige, bisher allerdings noch weniger genaue Messungen mit Pb als Absorber sich am besten bei massenproportionaler Umrechnung der Kurve einfügen, gleichfalls in Übereinstimmung mit anderen Messungen.

2. Kurve B zeigt das Ergebnis bei über den Zählrohren liegendem Absorber. Dieser war dabei, um zusätzliche Koinzidenzen durch Doppelbahnen zu vermeiden, so angeordnet, daß nur der erfaßte Raumwinkel ausgefüllt war, soweit sich dies mit den Ausmaßen der verfügbaren Fe-Blöcke verwirklichen ließ; erwartungsgemäß ergaben dann auch Messungen mit Zwei- bzw. Dreifachkoinzidenzen den gleichen Kurvenverlauf[3]).

3. Die Differenz der Kurven B und A gibt die Intensität der im Absorber ausgelösten sekundären Korpuskularstrahlung an; sie ist in Abb. 2 gesondert dargestellt. Wenn auch hier die Fehlergrenzen prozentual erheblich größer sind[4]), so läßt sich doch der Kurvenverlauf hinreichend genau festlegen. Insbesondere zeigt sich deutlich der schon bei den vorjährigen Messungen bemerkte Anstieg oberhalb etwa 10 cm Fe, der, wie sich jetzt ergibt, ein Maximum bei etwa 30 cm Fe erreicht.

Die Differenzkurve ist ersichtlich aus zwei Teilen zusammenzusetzen: einem ersten „Buckel", der verhältnismäßig langsamen Korpuskeln zuzuschreiben ist. Es wurde hier nicht angestrebt, diesen Teil genauer festzulegen, da er besser mit anderer Anordnung (Rossische Dreiecksanordnung) erhalten wird und so auch schon mehrfach untersucht worden ist. Er dürfte etwa den gestrichelt gezeichneten Verlauf (Kurve I) haben. Es verbleibt dann die Kurve II; sie ist zu deuten als eine durchdringende sekundäre Korpuskularstrahlung (Elektronenpaare?), die im Fe durch eine nichtionisierende Strahlung ausgelöst wird. Diese wird man als γ-Strahlung anzusehen haben, wobei hier die Frage offen bleiben kann, ob sie in der Erdatmosphäre als Bremsstrahlung primärer

[2]) J. C. Street, R. H. Woodward u. E. C. Stevenson, Phys. Rev. **47** (1935), 891.

[3]) Bei erheblich den Raumwinkel überragenden Fe-Mengen und Zweifachkoinzidenzen liegt die Kurve B höher.

[4]) Sie sind nicht aus den Fehlern der einzelnen Meßpunkte A und B, sondern aus dem Verlauf beider Kurven zu bestimmen. Die hiernach in Abb. 2 eingetragenen Grenzen lassen sich nur schätzungsweise angeben.

Korpuskeln gebildet wird oder ob sie (zum Teil) bereits von außen kommt.

4. Zwei weitere Meßreihen wurden durchgeführt, um angenäherte Aufschlüsse zu erhalten über die Reichweite der das Maximum II verursachenden Korpuskeln, sowie über den Absorptionskoeffizienten der sie auslösenden γ-Strahlung.

a) Zur Bestimmung der Reichweite wurde so vorgegangen, daß 20 cm Fe konstant über und weitere veränderte Absorberdicken d zwischen den Zählrohren angebracht wurden. Man muß dann vom Punkt 20 cm der Kurve B (Abb. 1) auf die Kurve A gelangen bei einer Schichtdicke d, die zur Absorption des größten Teiles der Sekundärkorpuskeln ausreicht. Die Ergebnisse dieser Messung zeigt Abb. 3. Die Kurven A und B von

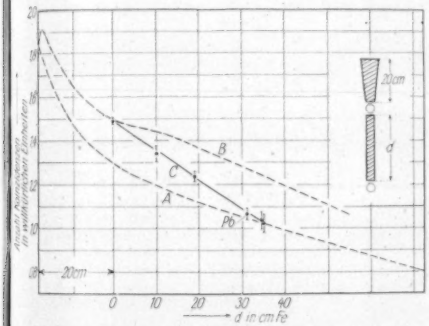


Abb. 3. Übergangskurve von B auf A zur Bestimmung der Reichweite der Sekundärkorpuskeln

Abb. 1 sind dort noch einmal gestrichelt eingetragen; Kurve C gibt die hier gemessene Übergangskurve wieder. Sie zeigt, daß der Übergang allmählich in einem Bereich von etwa 35 cm Fe erfolgt; die aus dem oberen Fe austretenden Korpuskeln besitzen also verschiedene Reichweiten mit einem angenäherten Maximalwert (d. h. einem mit noch gerade merklicher Häufigkeit vertretenen Wert) von etwa 35 cm Fe[5]). Auch hierfür gilt offenbar Massenproportionalität zwischen Fe und Pb, wie der mit Pb erhaltene (bereits entsprechend umgerechnete) Meßpunkt in Abb. 3 zeigt.

b) Zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten μ der auslösenden γ-Strahlung wurde die Differenz $(B - A)$ mit je 20 cm Fe zwischen bzw. über den Zählrohren bestimmt, und zwar jetzt in Abhängigkeit von Absorberschichten S, die oberhalb der ganzen Anordnung angebracht wurden; das Schema ist im rechten Teil der Abb. 4 angedeutet. Die Überlegung ist hierbei folgende: die Differenz gibt die in 20 cm Fe gebildete Sekundärstrahlung an und ist damit ein Maß für die Intensität der γ-Strahlung, deren Schwächung also auf diese Weise gemessen wird. Die Ergebnisse sind als Kurve in Abb. 4 dargestellt und zeigen, daß der Intensitätsabfall etwa mit einem Absorptionskoeffizienten $\mu_{Fe} = 0{,}009\ cm^{-1}$ erfolgt. Die Fehlergrenzen sind allerdings hier beträchtlich; die äußersten, mit den Messungen noch verträglichen Werte sind in Abb. 4 angegeben. Dabei ist die Möglichkeit einer Neubildung von Bremsstrahlung im Fe-Absorber S außer Betracht gelassen; da die Winkel zwischen Primärkorpuskel, Quant und

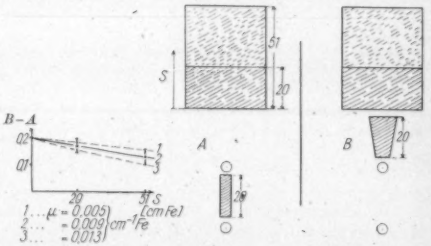


Abb. 4. Zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten der γ-Komponente

Sekundärkorpuskel (auch bei Elektronenpaaren) bei den in Frage kommenden großen Energien sehr klein sind, wird sich nämlich aus geometrischen Gründen eine solche γ-Strahlung bei der Differenzmessung weit weniger bemerkbar machen als die aus einer äquivalenten Luftschicht stammende. Immerhin ist der ermittelte Wert für μ als ein unterer Grenzwert zu betrachten.

Die oben in Abb. 2 eingezeichnete Kurve II ist berechnet unter Annahme eines Absorptionskoeffizienten $\mu_{Fe} = 0{,}009\ cm^{-1}$ für die γ-Strahlung und Annahme einer konstanten Reichweitenverteilung mit einem Maximalwert von 35 cm Fe für die Korpuskeln, d. h. einem linearen Absorptionsgesetz. Letzteres ist natürlich etwas willkürlich, ist aber mit den Messungen besser in Übereinstimmung zu bringen als ein exponentielles Absorptionsgesetz.

Ausführliche Mitteilungen über die Messungen mit Diskussion der Ergebnisse werden später an anderer Stelle veröffentlicht werden.

(Eingegangen am 30. Oktober 1935)

[5]) Messungen von A. Drigo, Ricerca Scient. [2] **5** (1934), 88 [zitiert nach H. Geiger, Ergebn. exakt. Naturw. **14** (1935), 42] mit einer Rossischen Dreiecksanordnung zeigen ein Maximum bei 17 cm Pb, das jedoch, in scheinbarem Gegensatz zu obigem Ergebnis, schon bei geringer Bleibedeckung eines der Zählrohre verschwindet. Dies dürfte so zu erklären sein, daß eine harte Sekundärstrahlung sich bei einer Dreiecksanordnung aus geometrischen Gründen vorwiegend indirekt erst durch weichere Tertiärstrahlen bemerkbar macht.

Untersuchungen der Ionisation durch Ultrastrahlung mit einer Doppelkammer

Von W. Messerschmidt, Halle a. d. Saale

(Aus dem Physikalischen Institut der Universität Halle, Saale)

Inhalt: Mit einer Ionisationsdoppelkammer wurde die Absorption von Hoffmannschen Stößen bestimmt. Es ergab sich eine Halbwertsdicke von 3,5 cm Blei. Bei der Bildung von Stößen (Schauer mit sehr vielen Teilchen) muß ein komplizierterer Entstehungsvorgang angenommen werden als eine einfache Aufspaltung eines energiereichen Strahlungsteilchens, wie es bei den Schauern mit wenigen Teilchen der Fall ist.

Zur Untersuchung der Absorption von Ultrastrahlungsstößen wurden Messungen mit einer Ionisationsdoppelkammer ausgeführt. Die Kammer hatte einen Inhalt von etwa 65 Litern; sie war senkrecht aufgestellt (Kammerlänge etwa 130 cm, Durchmesser etwa 25 cm, Füllung von 10 Atm. Preßluft). In der oberen und unteren Kammerhälfte befanden sich Auffänger; diese führten zu Einfadenelektrometern, die gemeinsam in einer Registriervorrichtung registriert wurden. Der Ionisationsstrom wurde elektrisch kompensiert. Zwischen beiden Kammerhälften konnten Bleibleche bis zu einer Stärke von 5 cm eingesetzt werden. Der untere Teil der Kammer war mit 20, der obere mit 5 cm Blei abgeschirmt, weil in 5 cm Blei die größte Zahl von Stößen ausgelöst wird. Die Registrierungen zeigten, daß von den in den einzelnen Kammerteilen auftretenden Stößen nur ein kleiner Teil die gesamte Kammer durchsetzt und von beiden Elektrometern aufgezeichnet wird, auch dann, wenn sich kein Absorber dazwischen befindet. Hieraus geht hervor, daß ein großer Teil die verhältnismäßig lange Kammer schräg durchsetzen muß, daß also eine ausgesprochene senkrechte Einfallsrichtung der Stöße nicht vorhanden ist. Mit der Apparatur wurden 4 Meßreihen ausgeführt, deren Ergebnisse in der Tab. 1 zusammengefaßt sind.

Tabelle 1

Absorberdicke in cm Blei		0	0,5	2	5
Stoßzahl/Stunde	oben .	0,72	0,84	0,73	0,68
	unten .	0,61	0,59	0,57	0,57
Koinzidenzen/Stunde . . .		0,16	0,13	0,10	0,06

Nach Einsetzen der Bleiabsorber in der Kammermitte nahm die Zahl der koinzidierenden Stöße exponentiell ab. Es ergab sich eine Halbwertsdicke von 3,5 cm Blei. Beim Einfügen von Blei blieb in dem unteren Kammerteil die Stoßzahl unverändert; es tritt daher in den Bleiblechen nur noch eine Absorption, aber keine erneute Stoßerzeugung mehr ein.

Weiter wurde der Zusammenhang zwischen den mit der Wilsonkammer beobachteten Schauergruppen und den Stößen besprochen. Die Schauer mit wenigen Elektronen zeigen mit wachsender Zahl von Bahnen einen exponentiellen Abfall. An Hand einer von Anderson angegebenen Schauerverteilung nach Häufigkeit und Teilchenzahl wurde die entsprechende Zahl und Ionenmenge der Einzeleffekte für eine Ionisationskammer berechnet, wie sie zu den früheren Stoßuntersuchungen[1]) Verwendung fand. So ist es möglich, eine Verteilungskurve aufzustellen, die sowohl die Schauer wie die Stöße enthält[2]). Dem exponentiellen Abfall der Schauer schließen sich die Stöße nicht an. Ihre Häufigkeit ist weit größer.

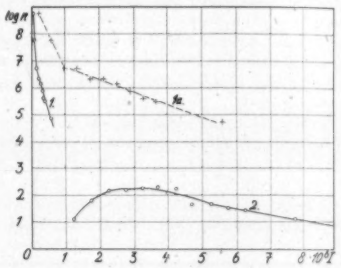


Abb. 1

Kurve 1: Schauerverteilung
Kurve 1a: Die Kurve 1 ist in 10fachem Maßstab nach rechts auseinandergezogen
Kurve 2: Stoßverteilung

Bei den Schauern mit wenigen Teilchen handelt es sich also nur um eine einfache Aufspaltung eines Strahlungsteilchens in mehrere Bahnen, während bei einem Stoß ein komplizierterer Entstehungsvorgang angenommen werden muß. Ohne Zweifel sind die Stöße mit den auf Wilsonaufnahmen gefundenen Garben von sehr vielen Elektronen (Auger berichtete kürzlich von 300) identisch. Man sieht, daß hier eine einfache Aufspaltung eines Strahlungsteilchens nicht mehr stattfinden kann, weil auf diesen Aufnahmen immer mehrere Garben mit verschiedenen Entstehungszentren vorhanden sind. Es besteht also noch die Aufgabe, einen Weg zu finden, auf dem man mit einer Apparatur die gesamte Kurve experimentell erfassen kann.

[1]) Über diese Versuche des Verfassers berichtete G. Hoffmann, Papers and discussions of the international conference on physics, London **1** (1934), 226.

[2]) Die durchgeführte Umrechnung der Schauerverteilung auf die Druckkammer stellt natürlich nur eine Überschlagsrechnung dar, die aber bestimmt bis auf einen Faktor 2 richtig ist. Die Unsicherheit liegt in der Festlegung der spezifischen Ionisation. Der Fehler würde aber nur die Lage der Schauerverteilungskurve etwas verflachen, den Gesamtcharakter der Kurve aber keineswegs beeinträchtigen.

(Eingegangen am 16. Oktober 1935)

Diskussionsbemerkung

H. Niv. Königsberg i. Pr.: Koinzidenzmessungen von Stößen mit zwei gleich großen, liegenden Ionisationskammern zeigten eine Koinzidenzzahl von rund 45 v. H. der Stöße der oberen Kammer, wenn nur die beiden Kammerwände (je 4 mm Stahl) als Absorber wirkten. Hierbei war die gleichzeitig in der unteren Kammer gebildete Ionenmenge häufig größer als die in der oberen (selbst bei großen Stößen oben noch bis zur doppelten Ionenmenge unten). Sekundärstrahlen spielen daher bei der Ausbildung der Stöße eine erhebliche Rolle. Der andersartige Verlauf der Übergangskurven bei Stößen (Maximum bei 4—5 cm Pb, bzw. 8—10 cm Fe) deutet auf Unterschiede im Auslösemechanismus bei Stößen und Schauern hin.

(Eingegangen am 15. Oktober 1935)

Über die solare Komponente der Ultrastrahlung

Von J. Barnóthy und M. Forró, Budapest

(Aus dem Institut für experimentelle Physik der Universität)

Inhalt: Bei der Koinzidenzmethode ist der tägliche Gang der Ultrastrahlungsintensität nicht einer solaren Komponente zuzuschreiben. Im weiteren wird über Messungen berichtet, die zwecks Ermittlung der solaren Komponente mit einer Koinzidenzanordnung von kleiner Gesichtsfeldöffnung vorgenommen wurden.

Die neueren, einwandfreien Dauerregistrierungen mit Ionisationskammern, besonders die von Hess, Steinmaurer und Graziadei[1]), Bennett, Stearns und Compton[2]), Messerschmidt[3]), Corlin[4]), Steinke[5]), Lindholm[6]), Hoffmann[7]) und anderen haben die Existenz einer sonnenzeitlichen Periode im Intensitätsverlauf der Ultrastrahlung sichergestellt. Einige Autoren meinen, daß man nicht von der Hand weisen kann, ihre Ursache eventuell in einer solaren Komponente zu suchen.

Wie unsere Messungen im Februar 1934[8]) zeigten, ist ein täglicher Gang auch mit Koinzidenzmethode auffindbar; die Intensitätsschwankung ist sogar 5—20 mal stärker als wie bei Ionisationskammern. Die damals verwendete Anordnung hatte ein Gesichtsfeld, das bei senkrechter Stellung der Mittellinie, vom Zenith gerechnet, sich nur 20° nach Süden erstreckte. Damit von der Sonne kommende Strahlen im Apparat direkt zur Wirkung gelangen, hätte die Sonne eine Höhe von mehr als 70° über dem Horizont erreichen müssen, währenddessen ihre größte Höhe zu dieser Zeit nur 30° betrug. Die vom Juli 1934 bis Februar 1935 ausgeführte ununterbrochene Meßreihe ergab gleichfalls einen sonnenzeitlichen Gang von etwas kleinerer Größe. Diesmal war die Apparatur so aufgestellt, daß das Gesichtsfeld sich nur 5° nach Süden erstreckte, wogegen die minimale Zenitdistanz der Sonne 28° war. Wir sind der Meinung, daß — ausgenommen den Fall einer außerordentlichen Streuung der Strahlen, die nicht durch das erdmagnetische Feld zustande kommen kann — diese Messungen einen genügenden Beweis liefern, daß die sonnenzeitliche Periode wenigstens bei der Koinzidenzanordnung nicht durch eine solare Komponente verursacht wird und somit aus dem täglichen Gang nicht auf die Existenz einer solaren Komponente zu folgern ist, doch schließt es auch deren Existenz nicht aus.

Zur Auffindung einer Strahlungsquelle von kleiner Ausdehnung ist eine Meßeinrichtung mit kleiner Gesichtsfeldöffnung, also die Bothe-Kolhörstersche Koinzidenzmethode vorteilhafter als wie die Ionisationskammermethode mit ihrer großen Gesichtsfeldöffnung. Denn in erster Näherung ist die durch eine punktförmige, im Unendlichen liegende Strahlungsquelle verursachte relative Intensitätserhöhung umgekehrt proportional der Gesichtsfeldöffnung. Aus diesem Grunde haben Bennett, Stearns und Overbeck[9]) schon im Jahre 1932 versucht, die solare Komponente mit einer Koinzidenzeinrichtung kleiner Gesichtsfeldöffnung zu ermitteln. Da sie aber in der Sonnenrichtung nur 11 Koinzidenzen gemessen haben, ist die Genauigkeit zu klein, um aus ihren Messungen Schlüsse ziehen zu können. Es schien uns daher wünschenswert, die Frage mit unserer vollautomatischen Apparatur — mit einem Öffnungswinkel von nur 400 Quadratgraden — zu untersuchen.

Die Apparatur ist eine Zweifach-Koinzidenzanordnung mit Geiger-Müllerschen Zählröhren von 20 cm wirksamer Länge, 4,8 cm innerem Durchmesser. Sie waren mit parallelen Achsen in einer solchen Entfernung übereinander befestigt, daß das Gesichtsfeld eine Öffnung von 40° in Ost-West- und 10° in Nord-Südrichtung besaß. Zwischen den Röhren war 36 cm Blei zur Ausfilterung der stark gestreuten, weichen Sekundärstrahlen angebracht.

Bei der Ermittlung der solaren Komponente ist es von größter Wichtigkeit, daß die Empfindlichkeit der Röhren während der ganzen Messung konstant bleibe, da durch Temperaturschwankungen

[1]) V. F. Hess, R. Steinmaurer u. H. Th. Graziadei, Wiener Ber. **143** (1934), 313.
[2]) R. D. Bennet, J. Stearns u. A. H. Compton, Phys. Rev. **41** (1932), 119.
[3]) W. Messerschmidt, Zeitschr. f. Phys. **74** (1932), 187.
[4]) A. Corlin, Lunds Obs., Circ. Nr. 6 (1932).
[5]) E. Steinke, Zeitschr. f. Phys. **64** (1930), 48.
[6]) F. Lindholm, Gerl. Beitr. Geophys. **35** (1932), 224.
[7]) G. Hoffmann, Zeitschr. f. Phys. **69** (1931), 703.
[8]) J. Barnóthy u. M. Forró, Zeitschr. f. Phys. **89** (1934), 457.
[9]) R. D. Bennett, W. P. Overbeck u. J. C. Stearns Phys. Rev. **42** (1933), 141, 317.

verursachte Empfindlichkeitsänderungen konform mit der solaren Periode verlaufen. Zu diesem Zwecke haben wir erstens beide Rohre in eine gemeinsame, mit Kork isolierte und mit einem Wassermantel umgebene Kiste eingebaut, dessen Wasser aus der Wasserleitung beständig erneuert wurde. Die Temperaturschwankungen wurden dadurch auf $\pm 0{,}4^0$ pro Tag geschwächt. Mit Minimum um 8 Uhr und Maximum um 19 Uhr. Zweitens verwendeten wir einen Stoßgrößenregler nach Barnóthy, welcher die durch Temperatur oder Spannungsänderungen verursachte Stoßgrößenänderungen und somit Empfindlichkeitsänderungen der Röhren automatisch so weit ausglich, daß die Schwankung der Empfindlichkeit unbedingt unter $\pm 0{,}4$ pro Mill. blieb. Die beiden Röhren samt Bleiabsorber und Wassermantel sind um eine horizontale Achse auf Kugellagern drehbar und man kann die Richtung zu 5—5 Grade fixieren.

Wir verwendeten zur Messung die Barnóthysche Koinzidenzeinrichtung, deren großes Auflösungsvermögen ermöglicht, daß man trotz der kleinen Gesichtsfeldöffnung schon bei Zweifachkoinzidenzen die Zahl der zufälligen Koinzidenzen vernachlässigt, da sie weniger als 2 bzw. 3 v. H. der systematischen ausmachen. Die durch „shower" verursachten Koinzidenzen können auf ungefähr 10 v. H. geschätzt werden. Wegen des großen Auflösungsvermögens mußten wir bei der genauen Bestimmung der Zahl der zufälligen Koinzidenzen — nach der Botheschen Methode — die Röhren 6 m weit auseinanderlegen, um zu verhüten, daß durch „shower" zufällige Koinzidenzen vorgetäuscht werden.

Zur Registrierung der Koinzidenzen wurden Telephongesprächzähler verwendet, die eine nach Sternzeit laufende Kontaktuhr, Telephonautomatenwähler und Blinkschalter der Reihe nach so einschaltete, daß die Koinzidenzen für jede Sternzeitstunde gesondert summiert wurden. Die Stellung der Zählwerke wird automatisch 6stündig photographiert. Die ganze Anlage — die hauptsächlich zwecks Ermittlung der Sternzeitperiode gebaut worden ist — ist seit dem 5. Februar 1934 in Betrieb und arbeitet seit dem 6. Juli 1934 sozusagen ununterbrochen. Während dieser Zeit wurde einwandfrei in 9878 Std. registriert, 584 Std. entfallen wegen Umbau und Änderungen an der Apparatur, und nur 182 Std., also 1,8 v. H. der Gesamtzeit, mußten wegen Betriebsstörungen weggelassen werden.

Die Existenz der solaren Komponente wurde in zwei verschiedenen Himmelsgegenden, im Sternbild des Fisches und im Sternbild der Zwillinge, untersucht. Dementsprechend war die Richtung der Gesichtsfeldmittellinie einmal 50^0 und das zweite Mal 24^0 vom Zenit nach Süden geneigt. Da unsere bisherigen Messungen nicht gegen die Existenz einer sternzeitlichen Periodizität sprechen, wurde in jeder Stellung die Intensität zweimal gemessen, das eine Mal, als die Sonne sich in dem betreffenden Sternbild befand, also als sie um die Zeit ihrer Kulmination durch das Gesichtsfeld der Apparatur zog, und ein zweites Mal, als die Sonne eine solche Zenitdistanz besaß, daß sie auch zur Zeit der Kulmination weit außerhalb des Gesichtsfeldes vorbeizog. Es wurden so 4 Meßreihen zu je 20 Tagen gemessen.

Tabelle

Sternbild	Zenitdist.	Ges.-Abs.-Dicke in g/cm²	Intensität mit Sonne v. H.	Intensität ohne Sonne v. H.	Differenz v. H.
Fisch	50^0 n. S.	1988	$+2{,}81 \pm 4{,}82$	$-2{,}80 \pm 4{,}48$	$-0{,}01 \pm 6{,}56$
Zwillinge	24^0 n. S.	1519	$+3{,}85 \pm 3{,}52$	$+0{,}07 \pm 3{,}94$	$+3{,}78 \pm 5{,}28$
				Mittel:	$+1{,}88 \pm 3{,}44$

Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt. Wie ersichtlich, wurden in der ersten Stellung (50^0 nach Süden) im Zeitraum, wo Sonneneinstrahlung zur Geltung kommen konnte, gegenüber dem Mittelwert der anderen Stunden 2,81 v. H. weniger Koinzidenzen registriert; jedoch bei der zweiten Messung aus derselben Himmelsrichtung, aber ohne Sonne, war die Differenz gleichfalls $-2{,}80$ v. H., so daß kein Einfluß einer Sonneneinstrahlung zu finden ist. In der zweiten Stellung (24^0 nach Süden) gab die Sonne einen Überschuß von 3,85 v. H., wogegen ohne Sonne nur 0,07 v. H. in diesen Stunden gefunden wurde. Zur Zeit dieser zweiten Messung stand die Sonnenbahn höher am Horizont und so war die Gesamtabsorberdicke geringer, so daß es möglich ist, daß dieser kleine Überschuß tatsächlich durch Sonnenstrahlen verursacht ist. Bilden wir nun die Differenzen der Intensitäten für jede Richtung, so erhalten wir in der ersten Stellung als Sonneneffekt $-0{,}01 \pm 6{,}56$, aus der zweiten $+3{,}78 \pm 5{,}28$ v. H. Beide Messungen zusammen ergeben einen Effekt $+1{,}88 \pm 3{,}44$ v. H., also kleiner als die Fehlergrenze. Wenn man das Resultat mit der Fehlergrenze vergrößert und die Richtungsempfindlichkeit in Betracht zieht, erhält man, daß die Sonnen-Ultrastrahlung höchstens rund 13mal stärker sein kann als wie die Strahlung eines durchschnittlichen Quadratgrades der Himmelssphäre. In astronomischen Einheiten ausgedrückt würde das besagen, daß die Sonne in

punkto Ultrastrahlen ein Stern von höchstens 2. Ordnung ist, während sie nach ihrer Helligkeit ein Stern — 27. Ordnung, also rund eine billionmal stärker ist. Selbstverständlich muß aber betont werden, daß bei der Beurteilung dieses Ergebnisses zu beachten ist, daß sie sich nur auf solche Strahlen bezieht, deren Streuung klein gegenüber der Öffnung des Gesichtsfeldes ist, und zweitens, daß zwischen den Röhren 36 cm Blei war und in der Apparatur nur geneigte Strahlenrichtungen zur Wirkung kamen, so daß die Gesamtabsorberdicke das eine Mal um 96 v. H., das zweite Mal um 50 v. H. größer war als für senkrechte Strahlen ohne Absorber.

Zusammenfassung

Das Ergebnis von 4 Meßreihen zeigt, daß aus der Sonnenrichtung eine um $1{,}88 \pm 3{,}44$ v. H. größere Intensität zu beobachten ist, als im Mittel aus den anderen Richtungen. Demnach war die Existenz der solaren Komponente innerhalb der Meßgenauigkeit nicht nachzuweisen. Die Fehlergrenzen lassen höchstens eine 13mal größere Strahlungsintensität aus der Sonne zu, als die durchschnittliche Intensität eines Quadratgrades der Himmelsphäre.

Dem Landessenat für Naturwissenschaften sei für die Unterstützung dieser Untersuchungen verbindlichst gedankt.

(Eingegangen am 12. Oktober 1935)

Ultrastrahlung und Nova Herculis

Nach Messungen der Herren V. F. Hess und R. Steinmaurer, Innsbruck, C. O'Brolchain, Dublin, B. F. J. Schonland und B. Delatizky, Kapstadt und H. Nie, Königsberg i. Pr.

im Rahmen einer Arbeitsgemeinschaft mitgeteilt

von E. G. Steinke, Königsberg i. Pr.

(Wegen Erkrankung vorgetragen von Heinz Nie, Königsberg i. Pr.)

Inhalt: Kurzer Bericht über Simultanregistrierungen der Ultrastrahlung mittels Steinke-Apparatur durch mehrere Stationen in verschiedenen Höhenlagen und Ländern während des Auftretens der Nova Herculis. Die Registrierungen haben keine Stütze für einen Zusammenhang zwischen Ultrastrahlung und Nova Herculis ergeben.

Die Frage nach dem Ursprung und der Entstehung der Ultrastrahlung ist bekanntlich noch immer ein ungelöstes Problem. Das Auftreten der Nova Herculis im Dezember 1934 schien die Möglichkeit zu geben, einen Beitrag zu seiner Lösung zu liefern. Von uns befreundeter Seite wurden wir Ende Dezember 1934 darauf aufmerksam gemacht, daß während des Mitte Dezember aufgetretenen Helligkeitsmaximums der Nova sonst nicht erklärbare Erhöhungen der Strahlungsintensität um einige Prozent mit Ionisationskammern und Zählrohren zu beobachten waren. Mit besonderer Spannung erwarteten wir daher das Eingehen des Beobachtungsstoffes der verschiedenen Stellen in unserer Rechnungsstelle in Königsberg i. Pr.

Der ganze Stoff war nach 2 Gesichtspunkten zu ordnen:

1. ob die ganzen Tage während des Aufflammens der Nova eine erhöhte Strahlungsstärke zeigten,

2. ob ihr Einfluß nur während einiger Stunden täglich bemerkbar war.

Es sei darauf hingewiesen, daß bei den anzunehmenden Geschwindigkeiten der Korpuskeln der Unterschied der Reisezeit von der Nova bis zur Erde gegenüber dem Licht höchstens Sekunden betragen dürfte.

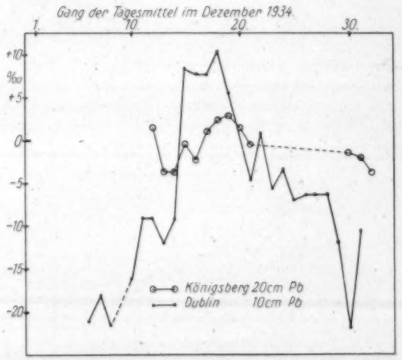


Abb. 1. Nova Herculis, Strahlung in Königsberg und Dublin

Als erstes ging das Material aus Dublin ein, wo die Apparatur fast während des ganzen Monats Dezember 1934 hinter allseitig 10 cm Pb gelaufen war. Abb. 1 zeigt das überraschende Ergebnis: Den Gang der Tagesmittel im Dezember, aufgetragen in v. T. Abweichung gegenüber dem Mittelwert vom 10. bis 20. Dezember. Lag hier etwa ein Effekt der Nova Herculis vor? Die Königsberger Werte, allerdings hinter 20 cm Pb, zeigten keine so großen Änderungen, ließen aber auch einen Anstieg nach dem 20. Dezember hin erkennen. Die aufgetragenen Werte sind die auf 760 mm Luftdruck reduzierten Intensitäten. Die Aufzeichnung des Barometerstandes für Dublin zeigte nun, daß während der kritischen Tage ein außerordentliches Luftdruckminimum über jene Gegend hinweggegangen war. In Abb. 2 sind die 6stündigen Strahlungswerte in zeitlicher Reihenfolge in Abhängigkeit vom jeweiligen Luftdruck aufgetragen. Man erkennt auch hier das uns schon aus früheren Messungen bekannte Auftreten

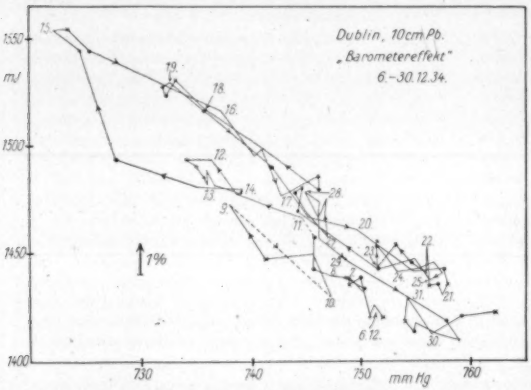


Abb. 2. Nova Herculis, Barometereffekt in Dublin

einer Schleife, wobei die Intensitäten beim Herauf- und Heruntergehen des Barometerstandes nicht auf einer gemeinsamen Geraden liegen, sondern sich um 1—2 v. H. davon unterscheiden. Hervorgerufen

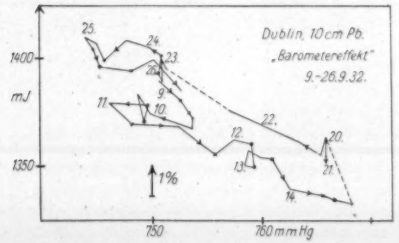


Abb. 3. Nova Herculis, Barometereffekt in Dublin

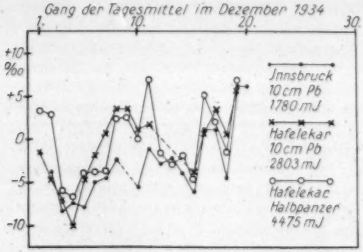


Abb. 4. Nova Herculis, Strahlung in den Alpen

sind solche Schleifen bei schnellen Luftdruckänderungen wahrscheinlich dadurch, daß der beobachtete Barometerstand nicht die mittlere den Beobachtungsort nach allen Richtungen hin umlagernde Luftmasse angibt. Ein weiteres Beispiel für eine solche Schleife, von derselben Station vor einigen Jahren beobachtet, zeigt Abb. 3. Es ist klar, daß bei der Reduktion auf Normalbarometerstand hier Abweichungen in den Tagesmittelwerten bis zu einigen v. H. vorkommen können. Die uns zuerst gezeigte Kurve schien uns also weniger für einen Einfluß der Nova Herculis, als für einen solchen Barometereinfluß zu sprechen.

Bestärkt wurde diese unsere Ansicht durch die Ergebnisse der Registrierungen von Herrn Professor Hess, der mit dreien unserer Apparate vom 1. bis 20. Dezember in Innsbruck und auf dem Hafelekar gemessen hat. In Abb. 4 erkennen Sie den Gang der Tagesmittel bei diesen drei Apparaten in relativen Intensitätswerten. Wenn man bedenkt, daß die Aufstellung bzw. die Abschirmung verschieden sind, so kann man von einer recht guten Übereinstimmung des Intensitätsganges sprechen. Bei der im Halbpanzer arbeitenden Apparatur im Hafelekar scheinen die relativen Schwankungen etwas größer zu sein. Eine typische Erhöhung um einige Prozent während der Zeit vom 15. bis 20. Dezember

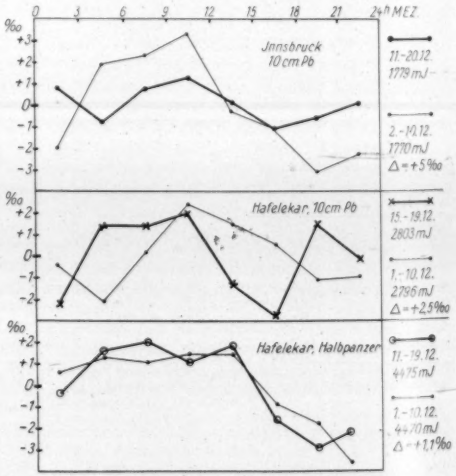


Abb. 5. Nova Herculis, Strahlung vor und bei dem Aufflammen in den Alpen

ist bei ihnen nicht festzustellen. Ein genauerer Vergleich der Intensitäten dieser drei Apparate vor und während des Aufflammens der Nova zeigt folgendes: Bei der Apparatur in Innsbruck war wäh-

rend des Auftretens der Nova eine Erhöhung um 5 v. T. festzustellen, auf dem Hefelekar hinter dem Vollpanzer betrug sie nur 2,5 v. T. und im Halbpanzer sogar nur 1,1 v. T. Wenn man dagegen der von der Nova eventuell ausgesandten Strahlung dieselbe Zusammensetzung wie der Ultrastrahlung zuschreiben will, so hätte der Effekt bei Halbpanzer

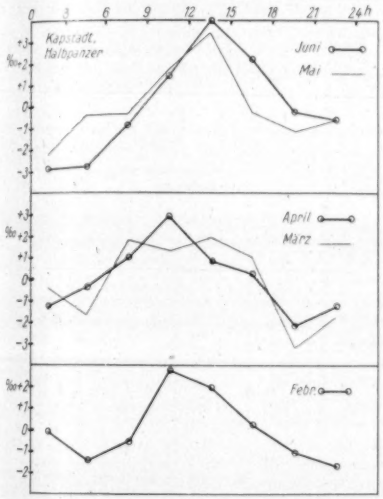


Abb. 6. Nova Herculis, Strahlung in Kapstadt

in größerer Höhe prozentual am stärksten sein müssen. Wir halten daher die geringe Erhöhung in Innsbruck während des Aufflammens der Nova auch noch für eine Folge der Barometerstandsänderungen, die in zunehmender Höhe entsprechend kleiner geworden sind.

In unserer Ansicht, daß hier kein Einfluß der Nova vorliegt, werden wir weiter bestärkt durch den Verlauf der tageszeitlichen Kurven bei den drei Apparaten vor und während des Auftretens der Nova Herculis. Als entscheidend kann man hierfür besonders die Messungen des Apparates Hafelekar, Halbpanzer ansehen (Abb. 5). Die beiden Kurven der tageszeitlichen Schwankung stimmen vor und während des Aufflammens so vollkommen überein, daß daraus mit Sicherheit auf keinen Effekt der Nova während bestimmter Tagesstunden geschlossen werden kann, der auch nur 2 v. T. beträgt.

Als letztes bringen wir nunmehr das Material der Station Kapstadt. Dies ist deswegen von besonderem Interesse, weil es von den europäischen Barometerstandsänderungen unbeeinflußt blieb. Außerdem sind die dort vorkommenden Barometerstandsänderungen allgemein kleiner, und die Barometerkorrektion läßt sich wesentlich sicherer anbringen. Abb. 6 und 7 zeigen die Änderung der dort beobachteten MEZ.-Periode während eines

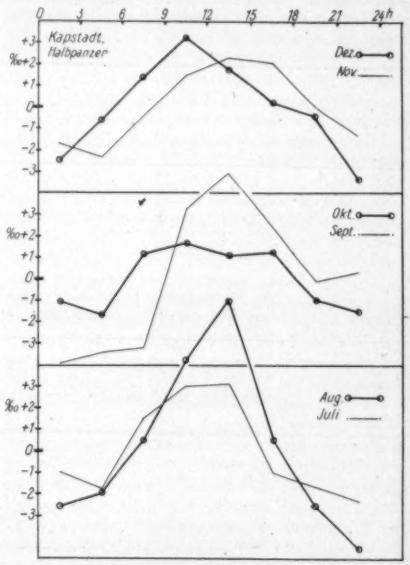


Abb. 7. Nova Herculis, Strahlung in Kapstadt

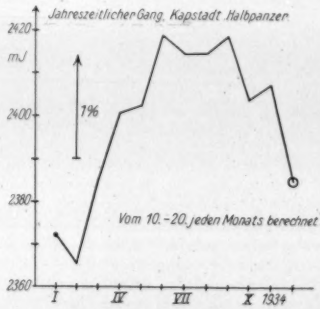


Abb. 8. Nova Herculis, Strahlung in Kapstadt

Jahres. Die Messungen sind immer vom 10. bis 20. eines jeden Monats im Halbpanzer durchgeführt. Der Unterschied zwischen den Dezember- und Novemberkurven ist so gering, daß wir nicht gezwungen sind, hierfür erst einen Novaeinfluß anzunehmen. Auch die absolute Intensität (Abb. 8)

während des Auftretens der Nova Mitte Dezember 1934 paßt sich durchaus in den allgemeinen Jahresgang der bei Halbpanzer gemessenen Intensität ein, wie er schon seit mehreren Jahren von Herrn Hess, uns und anderen gemessen wird. Von einer Erhöhung um mehrere Promille, geschweige denn einige Prozent, ist auch hier nichts zu merken.

Zusammenfassung

Abschließend müssen wir also sagen, daß das Ergebnis dieser mit Ionisationskammern arbeitenden Stationen nichts enthält, was die Annahme rechtfertigen könnte, daß die Nova Herculis eine Erhöhung von einigen Promille verursacht hat.

(Eingegangen am 15. Oktober 1935)

Messungen der Ultrastrahlung in der Stratosphäre mit einer Dreifachkoinzidenzapparatur

Von G. Pfotzer, Stuttgart

(Vorläufige Mitteilung)

Inhalt: Eine Registrierapparatur zur Messung von Dreifachkoinzidenzen in der Stratosphäre wird beschrieben und das Ergebnis zweier Aufstiege bis zu einer Höhe von 22 km mitgeteilt.

Im vorigen Jahre konnte die Intensitätskurve der Ultrastrahlung mit einem Zählrohr bis zu einer Höhe von 28 km gemessen werden[1]). Die Kurve, welche die Impulszahl in Abhängigkeit von der Höhe gibt, erwies sich dabei als praktisch identisch mit der Kurve, welche mit Ionisationskammern erhalten wurde. Die Analyse aller bisher gemessenen Absorptionskurven der Ultrastrahlung wird aber dadurch erschwert, daß sie mit Apparaten erhalten wurden, die auf Strahlen aller Richtungen ansprechen. Nach dem von B. Gross[2]) angegebenen Verfahren kann man zwar die für allseitige Inzidenz erhaltene Absorptionskurve auf einseitigen Strahleneinfall umrechnen. Doch steckt in der Umrechnungsformel die Annahme, daß die Sekundärstrahlung in Richtung der Primärstrahlung verläuft. Es ist deshalb von Interesse, direkt die Kurve bei senkrechtem Strahleneinfall zu messen. Im folgenden werden die Ergebnisse von zwei Aufstiegen mitgeteilt, bei denen eine Koinzidenzapparatur Strahlen aus vertikaler Richtung bis 22 km Höhe registrierte.

Abb. 1 zeigt die geometrische Anordnung der Zählrohre. Je 3 Rohre sind zu einer Gruppe vereinigt und wirken in der Koinzidenzschaltung wie ein einziges Rohr mit dreifacher Impulszahl. Das mittlere Rohr ist jeweils gegen die äußeren nach unten bzw. nach oben versetzt, so daß die inneren Begrenzungen übereinander zu liegen kommen. Dadurch erhält man eine geschlossene, fast quadratische Fläche und eine nahezu radialsymmetrische Ausblendung, welche bei der verwendeten Anordnung 20^0 um den Zenit betrug.

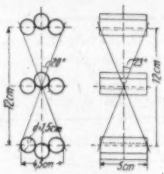


Abb. 1. Geometrische Anordnung der Zählrohre

Die Sicherheit einer Zählrohrmessung, insbesondere ihre Unabhängigkeit von Spannungsschwankungen der Batterie, hängt wesentlich von der Größe des Konstanzbereiches der Zählrohre ab. Einen genügend großen Konstanzbereich erhält man erfahrungsgemäß mit Ableitwiderständen von mindestens 10^9 Ohm. Die Verwendung solch hoher Widerstände hat aber bei großen Impulsdichten eine hohe mittlere Aufladung des Zähldrahtes zur Folge, welche die effektive Zählspannung heruntersetzt. Durch die Unterteilung eines großen Zählrohres in drei kleine mit gesonderten Ableitwiderständen konnte diese Aufladung in mäßigen Grenzen gehalten werden, ohne daß auf den Vorteil eines großen Konstanzbereiches verzichtet werden mußte.

Im Zusammenhang damit steht auch das Auflösungsvermögen der Zählrohre. Dies hängt bei der gewählten Schaltung vom Schwellenwert der Spannung ab, bei welchem der Verstärker noch auf eine Koinzidenz anspricht. Das Auflösungsvermögen der Zählrohre t_2 betrug 0,0218 Sek. Gehen im Mittel N Impulse durch ein Rohr, so haben nur $N \cdot e^{-Nt_2}$ eine solche Größe, daß sie gegebenenfalls zu einer Koinzidenz beitragen können. e^{-Nt_2} ist also die Ansprechwahrscheinlichkeit für das einzelne Rohr. Die Registrierung von Dreifachkoinzidenzen erfolgt daher nur mit einer Wahrscheinlichkeit von e^{-3Nt_2}. Verteilt man aber die Impulszahl N auf 3 Rohre, so erhöht sich die Ansprechwahrscheinlichkeit für Dreifachkoinzidenzen auf e^{-Nt_2}[3]).

Die gemessenen Koinzidenzzahlen sind also noch mit einem Faktor e^{+Nt_2} zu multiplizieren. In Meeresniveau ist der Faktor von 1 nicht sehr verschieden (1,022), jedoch erreicht er in großen Höhen den Wert 2,075. Die Größe der Rohre war so bemessen, daß diese Korrektion noch sicher ist. Das einzelne Rohr sprach im ungünstigsten Falle noch mit einer Wahrscheinlichkeit von 78 v. H. an.

[1]) E. Regener u. G. Pfotzer, Phys. Zeitschr. **35** (1934), 779.

[2]) B. Gross, Zeitschr. f. Phys. **83** (1933), 214.

[3]) Für N konnte die im Vorjahre ermittelte Kurve für ein Zählrohr benutzt werden.

Von jeder Rohrgruppe wurden die Impulse über je drei Kondensatoren auf eine Vorverstärkerröhre übertragen, worauf durch eine im wesentlichen Rossische Verstärkeranordnung die Dreifachkoinzidenzen ausgesiebt und weiter verstärkt wurden. Das Auflösungsvermögen des Verstärkers betrug $8{,}4 \cdot 10^{-4}$ Sek.

Die Aufzeichnung von Druck, Temperatur und Koinzidenzzahl erfolgte in gleicher Weise wie bei den Registrieraufstiegen mit einem Zählrohr[4]). Alle 4 Min. wurde der Stand des Thermographen, Barographen und Zählwerks auf eine rotierende Platte photographiert. Der Apparat war in eine Wärme- und Strahlungsschutzgondel, wie sie in unserem Institut für alle Registrieraufstiege verwendet wird, eingebaut. Die Temperaturen in der Gondel bewegten sich zwischen $+18$ und $+25^0$, beeinflußten also das Meßergebnis nicht. Die

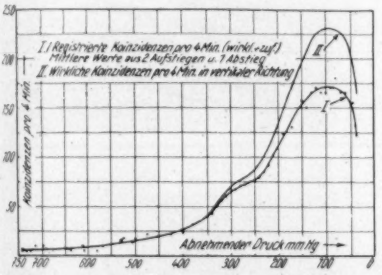


Abb. 2. Dreifachkoinzidenzen in Abhängigkeit vom Druck

Kurve I der Abb. 2 zeigt die aus zwei Aufstiegen und einem Abstieg[5]) gemittelten, innerhalb 4 Min. registrierten Koinzidenzen. Die Streuung der Punkte ist ein Maß für die Meßgenauigkeit. Die von Ehmert[6]) auf der Zugspitze gemessenen Werte schließen sich der Kurve gut an. Die Kurve II in Abb. 2 zeigt das mit dem Faktor e^{+Nt_0} multiplizierte Ergebnis abzüglich der zufälligen Koinzidenzen. In geringen Höhen verschiebt der Faktor die Kurve I nicht wesentlich, dagegen wirkt er sich in großer Höhe (in der Abbildung bei kleinen Drucken) stärker aus. Zu bemerken ist noch, daß der von der allseitigen Intensität abhängige Wahrscheinlichkeitsfaktor ab 100 mm Hg praktisch konstant bleibt.

Die Form der Kurve II zeigt deutlich die Ausbildung der Sekundärstrahlung zweier Komponenten, die sich in dem Maximum bei 100 mm Hg und in dem Buckel bei 300 mm Hg ausdrückt. Es ist bemerkenswert, daß die im Vorjahre gefundene allseitige Zählrohrkurve die gleichen Buckel liefert, wenn man sie nach dem Verfahren von B. Gross auf vertikalen Einfall umrechnet. Auffallend ist weiterhin, daß die Kurve am Ende der Atmosphäre gegen Null zu gehen scheint. Ein solcher Verlauf würde aber im Widerspruch stehen mit der wiederholt festgestellten Breitenabhängigkeit. Wenn es gelingt, die Kurve in noch größere Höhen zu verfolgen, muß man vielmehr ein Umbiegen erwarten, so daß sich die Kurve gegen den Druck Null einem endlichen Wert nähert.

Aus der bei vertikalem Strahleneinfall gemessenen Kurve läßt sich auf Grund folgender Überlegung die Richtungsverteilung der Strahlung um den Zenit in beliebiger Höhe angeben: Das Rechenverfahren von B. Gross, angewendet auf die Kurve für allseitige Inzidenz, liefert eine Kurve von gleichem Charakter wie die direkt gemessene. Es ist deshalb die Folgerung berechtigt, daß die Intensität in einer beliebigen Richtung nur von der durchlaufenen Masse abhängt. $J(p_0, \alpha)$, d. h. die Intensität in der Höhe, welche dem atmosphärischen Druck p_0 entspricht, in der Richtung α ist identisch mit $J(p')$ der Kurve II in Abb. 2, wo $p' = p_0/\cos\alpha$ zu setzen ist. Wenn man auf diese Weise die Richtungsverteilung in verschiedenen Höhen bestimmt, so findet man das Maximum der Intensität zwischen 22 und 14 km Höhe bei Winkeln zwischen 60 und 70^0 gegen den Zenit. Von 14 km ab bis zum Erdboden liegt das Maximum in vertikaler Richtung, und die Verteilung nähert sich von 10 km ab der $\cos^2$-Verteilung, welche in geringen Höhen schon wiederholt gemessen wurde.

Zum Schluß möchte ich noch darauf hinweisen, daß die von Herrn Prof. Regener entwickelte Aufstiegstechnik hauptsächlich zum Gelingen meiner Versuche beigetragen hat. Besonderen Dank schulde ich aber Herrn Prof. Regener für die persönliche tatkräftige Förderung meiner Arbeit. Zu Dank verpflichtet bin ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung eines Forschungsstipendiums.

Zusammenfassung

Mit einem Registrierapparat für Dreifachkoinzidenzen wurde die Intensität der Ultrastrahlung in vertikaler Richtung bis zu einem Druck von 37,5 mm Hg gemessen. Dabei ergab sich ein Maximum bei 100 mm Hg und ein Buckel bei 300 mm Hg.

(Eingegangen am 14. Oktober 1935)

[4]) Vgl. a. a. O.
[5]) Aufstieg am 25. Aug., Auf- und Abstieg vom 12. Sept. Am 25. Aug. war nur ein Teil des Aufstiegs verwertbar.
[6]) A. Ehmert, Phys. Zeitschr. **35** (1934), 20.

Eine Methode zur Registrierung Hoffmannscher Stöße.

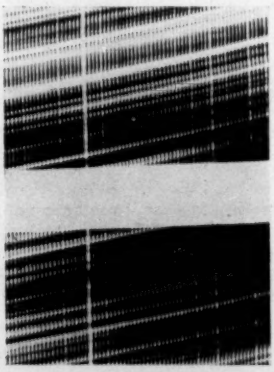
Von F. Weischedel, Stuttgart/Friedrichshafen

(Vorläufige Mitteilung)

Inhalt: 1. Beschreibung der Registriermethode. 2. Registrierdauer eines Hoffmannschen Stoßes. 3. Messung Hoffmannscher Stöße hinter großen Absorberschichten. — Zusammenfassung.

1. Beschreibung der Registriermethode

Bei Registrierungen der Ultrastrahlung in größeren Wassertiefen ergeben sich bei mehrtägigen Meßreihen gelegentlich stündliche Mittelwerte der Strahlung, welche besonders hoch sind und nicht mehr in den Bereich der statistischen Schwankungen fallen. Abb. 1 zeigt einen Ausschnitt aus der Registrierplatte, die bei einer Messung in 230 m Wassertiefe erhalten wurde. Die senkrechten Striche sind



← Bewegungsrichtung des El.-Fadens

Abb. 1. Registrierung in 230 m Wassertiefe bei stündlicher Beleuchtung des Elektrometerfadens

Einzelbilder des Elektrometerfadens einer Ionisationskammer nach Prof. Regener, die nach der Entlademethode arbeitet. Der Faden des Elektrometers ist in Verbindung mit einer aufgeladenen drahtförmigen Elektrode in der Ionisationskammer und zeigt den Verlust an Ladung durch die in der Kammer entstehenden Ionen an. In gleichen Zeitintervallen, z. B. stündlich, wird der Faden kurzzeitig beleuchtet und sein vergrößertes Bild auf einer photographischen Platte festgehalten. — Die schräg durch die Aufnahme gehenden Streifen rühren davon her, daß der Faden Stellen hat, die das Licht verschieden stark reflektieren. — Die dem deutlich erkennbaren breitesten Intervall entsprechende Ionenmenge ist um eine solche Ionenzahl über dem stündlichen Normalwert, wie sie größenordnungsmäßig Hoffmannschen Stößen entspricht.

Es erschien nun wünschenswert, zu untersuchen, ob diese größeren Ionisationswerte einer über ein längeres Zeitintervall auftretenden Strahlungsschwankung zuzuschreiben sind oder momentan auftretenden Einzeleffekten. Dies muß sich zeigen, sobald die Bewegung des Elektrometerfadens einer dauernden Kontrolle unterzogen werden kann. — In einfacher Weise läßt sich eine solche nun durch kontinuierliche Beleuchtung des Elektrometerfadens erreichen. Die Intensität derselben kann so gewählt werden, daß der langsam wandernde Faden ein kontinuierliches Schwärzungsband auf der Photo-

← Bewegungsrichtung des El.-Fadens

Abb. 2. Registrierung im Laboratorium bei kontinuierlicher Beleuchtung des Elektrometerfadens

platte erzeugt. Jede Unregelmäßigkeit in seiner Bewegung muß sich in einem Schwärzungsunterschied auswirken. Beim Auftreten einer plötzlich stärkeren Ionisation kann die Fadengeschwindigkeit so groß werden, daß das Bild desselben gar keine sichtbare Schwärzung mehr auf der Platte hinterläßt.

Man gewinnt so ein einfaches Mittel zum Nachweis Hoffmannscher Stöße. — Voraussetzung für die Eindeutigkeit dieses Nachweises ist natürlich ein regelmäßiger Elektrometergang. — Hierauf wird der in Frage kommende Apparat am besten mit einem starken Ra-γ-Präparat untersucht, das in die Nähe der Ionisationskammer gebracht wird. Die starke Ionisation in der Kammer hat dann

eine rasche und gleichmäßige Bewegung des Elektrometerfadens zur Folge. Zeigt nun das mit kontinuierlicher Beleuchtung aufgenommene Fadenbild trotzdem noch Unregelmäßigkeiten, so ist das betreffende Elektrometer für die Registrierung Hoffmannscher Stöße nicht geeignet. — Eine solche Prüfung ergab bei dem zu den folgenden Versuchen verwendeten Apparat, einer Ionisationskammer von 114 Liter Inhalt und 30 Atm. CO_2-Füllung, keinen störenden Effekt. Abb. 2 ist das bei einer Registrierung im Laboratorium (kontinuierliche Beleuchtung des Elektrometerfadens) auf der Photoplatte entstehende Schwärzungsbild. Entlang den schrägen Streifen, die den Weg von einem bestimmten Punkt des Elektrometerfadens angeben, ist die Schwärzung durchaus regelmäßig.

2. Registrierdauer eines Hoffmannschen Stoßes

Für die Registrierung von Hoffmannschen Stößen ist nun ferner die Frage von Bedeutung, in welcher Zeit die durch den Stoß gebildeten Ionen zur Messung gelangen. Wenn diese Zeit zu groß ist,

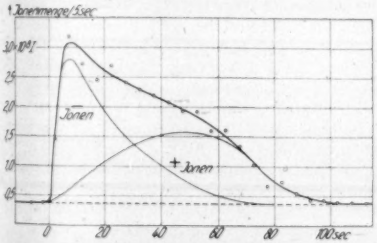


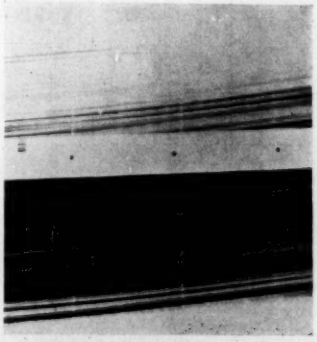
Abb. 3. Zeitlicher Verlauf der Registrierung einer momentan (Zeit 0) in der Ionisationskammer gebildeten großen Ionenmenge. — Die gestrichelte Parallele zur Abszisse gibt die normale Ionisation durch Ultrastrahlung an

wird der Einfluß auf die Fadengeschwindigkeit zu klein und der entstehende Schwärzungsunterschied zu gering. Es wurde deswegen hierüber zunächst eine Untersuchung angestellt und der Abscheidungsvorgang einer mit Ra-γ-Strahlen plötzlich gebildeten großen Ionenmenge gemessen. Das Resultat ist die in Abb. 3 wiedergegebene Kurve, welche sich leicht in die beiden schwächer ausgezogenen Kurven für positive und negative Ladungsträger zerlegen läßt. Charakteristisch für die inhomogene Feldverteilung zwischen axialer Zentralelektrode und zylindrischer Wand bei der verwendeten Ionisationskammer ist der steile Anstieg der Kurve gleich nach der zur Zeit 0 erfolgten kurzzeitigen Ra-Bestrahlung. Im ungünstigsten Falle dauert die Registrierung aller Ionen 100 Sek. Die Hälfte derselben ist nach etwa 35 Sek. zur Messung gelangt.

3. Messung Hoffmannscher Stöße hinter großen Absorberschichten

Bei der Registrierung mit kontinuierlich beleuchtetem Elektrometerfaden bedingt das Auftreten einer größeren Ionenmenge eine Schwärzungslücke auf der photographischen Platte. Dieselbe ist entsprechend der Kurve in Abb. 3 auf der einen Seite scharf begrenzt und zeigt auf der anderen Seite einen langsamen Übergang zu der normalen Schwärzung. — Bei fortlaufenden Registrierungen im Laboratorium betrug die Häufigkeit solcher Schwärzungslücken etwa 0,05/Stunde, mit einem Bleipanzer von 5 cm Stärke über der Ionisationskammer 0,37/Stunde.

Größere Hoffmannsche Stöße konnten so im Laboratorium wohl registriert, aber nicht quantitativ unterschieden werden. Weil der Unterschied zwischen normaler Eadengeschwindigkeit und Ver-



← Bewegungsrichtung des El.-Fadens

Abb. 4. Registrierung in 130 m Wassertiefe bei kontinuierlicher Beleuchtung des Elektrometerfadens

größerung derselben bei einer plötzlich entstandenen großen Ionenmenge zu gering ist, war dieses Resultat vorauszusehen.

Die Verhältnisse müssen sich nun zugunsten einer Registrierung Hoffmannscher Stöße bei Messungen hinter großen Absorberschichten ändern, weil der Elektrometerfaden, entsprechend der geringen Ultrastrahlungsintensität, sich nur langsam bewegt. Eine momentan entstandene große Ionenmenge hat zur Folge, daß der Faden so rasch weiterrückt, daß auf der Registrierplatte ein heller Streifen entsteht, der auf beiden Seiten fast gleich scharf begrenzt ist.

Tatsächlich zeigte eine 8tägige Registrierung in 130 m Wassertiefe eine Reihe von Schwärzungslücken, die je nach ihrer Breite verschieden großen Hoffmannschen Stößen zuzuschreiben sind (Abb. 4).

Der breitesten Lücke entspricht eine Ionenmenge von $8 \cdot 10^7$ I.

Abb. 5 zeigt die Verteilung der Stöße auf die verschiedenen Ionenmengen. Infolge der geringen Anzahl von Messungen ist die Genauigkeit dieser Darstellung nicht groß. Man erkennt jedoch, daß alle Stöße in den Grenzen der für die Hoffmannschen Stöße charakteristischen Ionenmengen liegen. Das Maximum liegt bei etwas höheren Werten wie bei den seither vorliegenden Beobachtungen, was zum Teil durch die Größe der verwendeten Ionisationskammer erklärt ist. — Weitere und genauere Untersuchungen, auch über die Häufigkeit der Stöße in verschiedenen Wassertiefen, sollen noch ausgeführt werden.

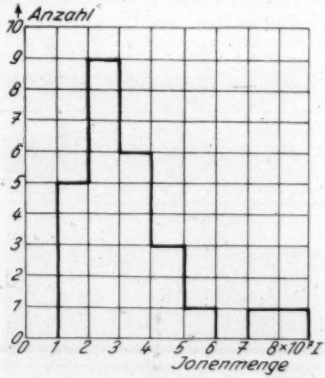


Abb. 5. Verteilung der gemessenen Stöße auf die verschiedenen Ionenmengen

Bei kleineren Stößen als $1 \cdot 10^7$ I lassen sich Ungenauigkeiten in der Ausmessung der Registrierplatten nicht mehr vermeiden. Dieser Nachteil kann aber durch die Konstruktion einer speziell für die beschriebene Methode geeigneten Ionisationskammer behoben werden. Die Einfachheit des Verfahrens ist, besonders bei Messungen hinter großen Absorberschichten, in erster Linie im tiefen Wasser, von großem Vorteil.

Zusammenfassung

An einer nach der Entlademethode arbeitenden selbstregistrierenden Ionisationskammer nach Regener wird gezeigt, daß Hoffmannsche Stöße durch kontinuierliche Beleuchtung des Elektrometerfadens registriert werden können. Die Methode eignet sich zur Registrierung Hoffmannscher Stöße hinter großen Absorberschichten, z. B. im tiefen Wasser. Die in 130 m Wassertiefe erhaltenen vorläufigen Resultate werden mitgeteilt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danke ich für die Bereitstellung von Mitteln, durch welche die Ausführung der vorliegenden Arbeit ermöglicht wurde. Ebenso bin ich Herrn Prof. Regener für wertvolle Ratschläge und für sein förderndes Interesse zu Dank verpflichtet.

(Eingegangen am 14. Oktober 1935)

Zum Richtungseffekt der Ultrastrahlung

(Vorläufige Mitteilung)

Von A. Ehmert, Stuttgart-Friedrichshafen

Inhalt: 1. Das Problem. 2. Die Methode. 3. Die Ergebnisse. — Zusammenfassung.

1. Das Problem

Für die Frage nach dem Ursprung der Ultrastrahlung ist es von grundlegender Bedeutung, daß man sicher weiß, ob diese Strahlung diffus ist oder ob einzelne Richtungen bevorzugt sind. Infolge der Erddrehung gelangt die Strahlung aus verschiedenen Richtungen zu verschiedenen Zeiten in unseren Apparaten zur Messung, so daß beim Vorhandensein bevorzugter Richtungen die gemessene Intensität mit der Zeit Schwankungen zeigen muß, die wir kurz als richtungsbedingte Schwankungen bezeichnen wollen — im Gegensatz zu den nicht richtungsbedingten Schwankungen, wie z. B. dem Barometereffekt.

Will man richtungsbedingte Schwankungen nachweisen, so muß der Barometereffekt auskorrigiert werden, was, wie viele Untersuchungen gezeigt haben, nicht mit völliger Sicherheit möglich ist. Noch störender als diese Unsicherheit sind die statistisch bedingten Schwankungen, die dadurch entstehen, daß in kleinen Zeitintervallen die Apparate nur verhältnismäßig wenig Einzeleffekte erfassen und so die aus diesen Intervallen berechneten Intensitätswerte stark streuen. Man kann aber die Intervallbreite nicht beliebig groß machen, da man sonst die richtungsbedingten Schwankungen wegmittelt. Man half sich bisher allgemein damit, daß man zwar ein kleines Intervall — z. B. 1 Std. — beibehielt, aber die sich nach Stern- oder Sonnenzeit entsprechenden Intervalle mehrerer Tage zu einem Mittel zusammenfaßte. Dabei nahm man stillschweigend an, daß zumindest während der zur Mittelbildung herangezogenen Tage die eventuellen bevorzugten Richtungen innerhalb dieser Systeme konstant bleiben[1]).

Im folgenden wird zunächst gezeigt, wie bei dem Problem der Erfassung richtungsbedingter Schwankungen der störende Einfluß nicht richtungs-

[1]) In einer besonderen Abhandlung wird gezeigt werden, daß diese Annahme nicht allgemein zulässig ist.

bedingter Schwankungen durch geeignete Ausblendung bei der Messung selbst herabgedrückt werden kann und außerdem durch ein dem Problem angepaßtes Rechenverfahren beim Auswerten der Messung die statistischen Schwankungen so weit ausgeglichen werden können, daß man schon an einzelnen Tagen die richtungsbedingten Schwankungen quantitativ erfassen kann.

2. Die Methode

Wir wollen annehmen, die Strahlung falle vollkommen diffus ein und nur aus einer Richtung, die in unserer Breite im Zenit kulminieren soll, komme eine zusätzliche gerichtete Strahlung. Um ihre Intensität angeben zu können, müssen wir uns einer geeigneten Einheit bedienen.

Bei diffuser Strahlung beziehen wir auf Flächeneinheit, auf Zeiteinheit und auf Raumwinkeleinheit. Bei der gerichteten Strahlung wissen wir nichts über die Winkelverteilung und beziehen deshalb nur auf normale Flächeneinheit und auf Zeiteinheit.

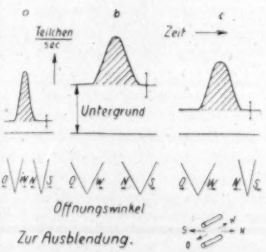


Abb. 1. Schematische Skizze zur Diskussion der günstigsten Ausblendung.

Abb. 1 zeigt schematisch, in welchem Verhältnis diffuse und gerichtete Strahlung bei verschiedenen Ausblendungen, aber jeweils gleicher Fläche in den Messungen mit einer Zählrohrkoinzidenzanordnung zur Geltung kommen. Fall a) setzt eine scharfe Ausblendung voraus. Die diffuse Strahlung gibt einen gleichmäßigen Untergrund, auf welchem die Glockenkurve aufsitzt, die den Anteil der gerichteten Strahlung in seinem zeitlichen Verlauf skizziert. Beide Anteile weisen statistische Schwankungen auf, deren Betrag für den Untergrund als senkrechter Strich angedeutet ist.

Fall a) setzt eine scharfe Ausblendung voraus. Im Fall b) ist der Öffnungswinkel sowohl in der nord-südlichen als auch in der ost-westlichen Ebene je doppelt so groß angenommen als im Fall a). Der Untergrund ist jetzt fast viermal so hoch, während die Glockenkurve bei gleicher Höhe annähernd doppelt so breit ausfällt. Die relative Schwankung des Untergrundes ist beim gleichen Zeitintervall auf die Hälfte gesunken, dagegen ist aber die absolute Schwankung des Untergrundes auf das Doppelte gestiegen und diese ist für die Grenze der Meßgenauigkeit maßgebend, wenn man die Glockenkurve messen will. Der absolute Betrag der durch den Barometereffekt verursachten Schwankungen ist im Fall b) viermal größer, so daß in dieser Hinsicht die scharfe Ausblendung erst recht den Vorzug verdient. Dagegen werden im Fall b) an einem Tage insgesamt zweimal so viele Teilchen der gerichteten Strahlung registriert, da die bevorzugte Richtung doppelt so lange im Gesichtsfeld bleibt.

Einen praktischen Kompromiß zeigt Fall c). Hier ist in der ost-westlichen Ebene derselbe, für die Registrierung der gerichteten Strahlung günstige Öffnungswinkel wie im Fall b) beibehalten. In der nord-südlichen Ebene wurde aber zur Verringerung der Schwankungen des Untergrundes der kleine Öffnungswinkel wie im Fall a) angewandt. Diese

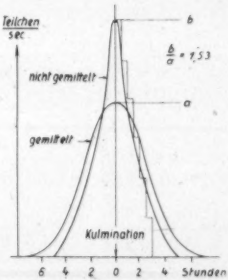


Abb. 2. Zeitlicher Verlauf der Einwirkung gerichteter Strahlung für den Fall, daß die bevorzugte Richtung im Zenit kulminiert. (Geographische Breite 47° 40′)

Bedingungen erfüllt etwa die rechts unten skizzierte Koinzidenzanordnung mit ost-westlich gerichteten Zählrohrachsen.

Der Verlauf der Glockenkurve läßt sich aus der Geometrie der benutzten Koinzidenzanordnung berechnen und ist in Abb. 2 für eine unserer Apparaturen durch die als „nicht gemittelt" gekennzeichnete Kurve angegeben. Als Abszisse ist wieder die Zeit aufgetragen und als Ordinate die Zahl der in der Zeiteinheit gezählten Teilchen, die zur gerichteten Strahlung gehören. Dabei ist der Ordinatenmaßstab noch der Intensität anzupassen. Die Hauptschwierigkeit beim Auffinden einer solchen Kurve sind die statistischen Schwankungen des viel größeren Untergrundes, die bei den üblichen Apparaten mit kleiner Fläche zu groß sind, wenn man einfach die Stundenmittel benutzt.

Wir haben nun einen Ausgleich der statistischen Schwankungen dadurch herbeigeführt, daß wir für jede Zeit auch die benachbarten Intervalle zu einer Mittelbildung mit herangezogen haben, und zwar

mit einer Gewichtsfunktion, die in Abb. 2 — der Übersichtlichkeit halber nur auf der einen Seite — als Treppe eingezeichnet ist. Dadurch, daß wir diese Mittelbildung übergreifend für jede Stunde ausführen, verzerren wir die ursprüngliche Glockenkurve in die als „gemittelt" gekennzeichnete Kurve. Diese ist zwar in einem bekannten Verhältnis $a : b$ niedriger, kann aber dank dem eingetretenen Ausgleich der statistischen Schwankungen besser erfaßt werden.

3. Die Ergebnisse

In Abb. 3 sind die Mittel eingetragen, die aus unseren Registrierungen am 5. und 6. März d. J. in

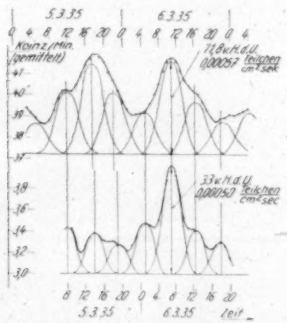


Abb. 3. Zeitlicher Verlauf der gemittelten Intensität und Zerlegung in konstanten Untergrund und Strahlung aus verschiedenen Richtungen

der angegebenen Weise berechnet wurden. Oben für eine Apparatur mit großer Fläche und verhältnismäßig großem Öffnungswinkel, mit welcher etwa 40 Koinzidenzen pro Minute gezählt werden. Unten für eine gleichzeitig registrierende Apparatur mit kleinerer Fläche und in der nord-südlichen Ebene kleinerem Öffnungswinkel.

Aus unserer sich über mehrere Monate erstreckenden Meßreihe sind die Tage herausgegriffen, welche die stärksten Schwankungen aufweisen, denn sie zeigen die hier zur Diskussion stehenden Verhältnisse am sinnfälligsten auf. Im Durchschnitt ist die Intensität der gerichteten Strahlung wesentlich geringer, jedoch noch gut meßbar.

Wir haben eine Zerlegung der Kurven in einen konstanten Untergrund und in solche Glockenkurven vorgenommen, wie wir sie für die Apparate auf Grund ihrer Geometrie berechnet hatten. Bei der oberen Kurve ist eine Barometerreduktion vorgenommen, sie spielt aber gegenüber den hohen Maxima keine wesentliche Rolle.

Es ist zu beachten, daß in Abb. 3 sowohl die zeitliche Lage als auch die Höhe der einzelnen Maxima sehr gut definiert sind, besonders bei der unteren Kurve, die sich aus schmäleren Elementarfunktionen zusammensetzt. Schon die gute Zerlegbarkeit der gemessenen Kurve in so wenige rein theoretisch abgeleitete Glockenkurven ist, in Verbindung mit der guten Übereinstimmung in der zeitlichen Lage der Maxima beider Kurven, ein Beweis dafür, daß ein Teil der einfallenden Strahlung ausgesprochen gerichtet sein muß.

Dabei waren die Apparate so aufgestellt, daß bei der unteren Kurve dasselbe Maximum, wenn es richtungsbedingt ist, 4 Stunden früher gemessen wird[2]). Diesem Umstand ist in der Abbildung bereits durch eine Verschiebung Rechnung getragen. Sämtliche nicht richtungsbedingten Schwankungen scheiden deshalb für die Erklärung der nur bei dieser Verschiebung gut untereinander liegenden Maxima von vornherein aus.

Das große Maximum am 6. März macht bei der Apparatur mit großem Öffnungswinkel 11,8 v.H. des Untergrundes aus, bei der anderen Apparatur aber 33 v.H. Berechnet man aber aus der Höhe dieser Maxima die Intensität der gerichteten Strahlung in absoluten Einheiten, eliminiert also die Apparatkonstanten, so erhält man 0,00057 bzw. 0,00050 Teilchen/cm²·sec, also Werte, die in bester Übereinstimmung sind. Dies ist ein weiterer Beweis für die Richtungsbedingtheit dieser Schwankung.

Damit ist ein mehrfacher Beweis dafür erbracht, daß man der Ultrastrahlung nicht nur diffusen Charakter zuschreiben darf, und wenn mir auch die begrenzte Vortragszeit das Vorführen der Einzelheiten verbietet, so sei doch in diesem Zusammenhang das wichtigste Ergebnis unserer Meßreihe vorläufig erwähnt, die wir auf der hier beschriebenen Basis durchgeführt und ausgewertet haben. Es war nämlich möglich, die sternzeitliche Verschiebung von vier täglichen Maxima über alle Tage nachzuweisen, an welchen wir Messungen vornehmen konnten. Eine ausführliche Veröffentlichung dieser Messungen wird demnächst erfolgen.

Die vorliegenden Arbeiten wurden auf Antrag von Herrn Prof. Dr. E. Regener von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft finanziell unterstützt, wofür ich an dieser Stelle, ebenso wie für viele Förderungen durch Herrn Prof. Dr. E. Regener, herzlichst danke.

Zusammenfassung

Durch geeignete Ausblendung bei Schwankungsmessungen mit Zählrohrkoinzidenzen können diejenigen Schwankungen hervorgehoben werden, welche auf gerichtete Ultrastrahlung zurückzuführen

[2]) Diese Verschiebung ist nicht durch verschiedene Richtung der Apparate erreicht, sondern beruht auf einem bisher unbekannten Effekt. Unsere Untersuchungen über diesen Effekt werden demnächst veröffentlicht.

sind. Eine dem Problem angepaßte Mittelbildung erlaubt eine genügende Elimination der statistischen Schwankungen, ohne daß dabei die richtungsbedingten Schwankungen zu sehr verflacht werden. An Messungen mit zwei gleichzeitig registrierenden Apparaten wird auf diese Weise nachgewiesen, daß es bevorzugte Richtungen gibt, die Ultrastrahlung also nicht vollkommen diffus ist.

(Eingegangen am 16. Oktober 1935)

Untersuchungen an Zählrohren mit der Braunschen Röhre

Von Adolf Trost, Stuttgart

(Vorläufige Mitteilung)

Inhalt: 1. Einleitung und Problemstellung. 2. Apparatur und Schaltung. 3. Experimentelle Ergebnisse: a) Beobachtung an nach der gewöhnlichen Methode gefüllten Zählrohren; b) Alkoholzusatz; c) Reine Alkoholfüllung; d) Füllung mit anderen Dämpfen. 4. Vorläufige theoretische Erklärung der Beobachtungen. 5. Zusammenfassung.

1. Einleitung und Problemstellung

Bei Zählrohren, die scheinbar genau gleich hergestellt sind, macht man häufig die Erfahrung, daß die einen einwandfrei arbeiten, die anderen dagegen vollkommen versagen. Unsere Zählrohre z. B. wurden gewöhnlich aus blankem Stahldraht von 0,2 mm Durchmesser und gut poliertem Messingrohr hergestellt, mit Alkohol ausgewaschen, gut ausgepumpt und dann mit technischem Argon gefüllt. Je sauberer nun gearbeitet, je besser z. B. ausgepumpt wurde, desto weniger schienen die Zählrohre einwandfrei zu arbeiten. Oft kam es vor, daß Zählrohre direkt nach dem Füllen nicht funktionierten, dagegen nach einigen Tagen gut arbeiteten, wobei die Zählspannung bei niederen Drucken angestiegen, bei Atmosphärendruck dagegen gefallen war. Ähnliche Beobachtungen sind auch von anderer Seite gemacht worden. Diese zeitliche Änderung der Zählrohreigenschaften legte die Vermutung nahe, daß gewisse Fremdgase, die zunächst an den Wänden adsorbiert waren, allmählich frei wurden und für das gute Arbeiten der Zählrohre verantwortlich zu machen waren. Der Verdacht richtete sich in erster Linie auf den beim Reinigen verwendeten Alkohol. Ich setzte daher solchen Zählrohren, die zunächst nicht funktionierten, etwas Alkoholdampf zu, worauf diese überraschenderweise einwandfrei arbeiteten. Da auch andere Zählrohreigenschaften, so z. B. die Dauer der Impulse, nicht in Übereinstimmung mit den in der Literatur gemachten Angaben[1]) sein konnten, wurde eine Untersuchung dieser Verhältnisse mit der Braunschen Röhre unternommen, die eine leichte Aufzeichnung der Impulse gestattet.

[1]) K. Medicus, Zeitschr. f. Phys. **74** (1932), 350. In dieser Arbeit wurden Glimmzeiten von 10^{-5} bis 10^{-4} beobachtet, während Herr G. Pfotzer und ich aus dem Einfluß der Kopplungsglieder bei Ankopplung an einen Verstärker auf Glimmzeiten von 10^{-3} bis 10^{-2} schließen mußten.

2. Apparatur und Schaltung

Verwendet wurde eine Braunsche Röhre von Loewe, Type KSE 18, mit zwei Paaren von Ablenkplatten, mit deren Hilfe man den Strahl in zwei zueinander senkrechten Richtungen ablenken kann. An das eine Plattenpaar wurde diejenige Spannung gelegt, deren zeitlicher Verlauf untersucht werden sollte, an das andere Plattenpaar wurde zur zeitlichen Auseinanderziehung des Impulses eine Kippspannung mit zeitlich fast linearem Spannungsanstieg gelegt, deren Frequenz in weiten Grenzen je nach Bedarf reguliert werden konnte. Die benutzten Schaltungen zeigen

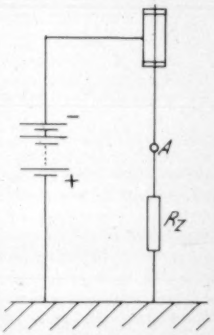


Abb. 1. Schema der benutzten Schaltungen

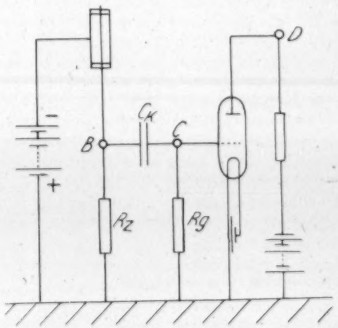


Abb. 2. Schema der benutzten Schaltungen

Abb. 1 und 2. Die Braunsche Röhre wurde wahlweise an die Punkte A, B, C oder D angeschlossen.

3. Experimentelle Ergebnisse

a) Beobachtung an nach der gewöhnlichen Methode gefüllten Zählrohren

Bei der Untersuchung der Zählrohre mit der Braunschen Röhre zeigten sich bei verschiedenen gleich gebauten Zählrohren die unterschiedlichsten

Impulsformen und Entladungszeiten. Von den mit Argon gefüllten Zählrohren zeigten die am sorgfältigsten ausgepumpten und gefüllten bei Ableitwiderständen von 10^9 Ohm nur Impulse innerhalb eines Spannungsbereichs von wenigen Volt, bei Spannungserhöhung bekam man sofort Dauerentladung.

Solche Zählrohre, die zwar gut ausgepumpt waren, aber zum Argon noch Beimengungen von

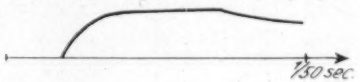


Abb. 3. Spannungsverlauf bei A (in Abb. 1) bei einem Zählrohr von 50 mm Durchmesser. Füllung: 45 mm Luft

Luft enthielten, zeigten dieselbe Impulsform wie nur mit Luft gefüllte Zählrohre, und zwar erhielt man Impulse von etwa 10^{-2} Sek. Dauer (Abb. 3) innerhalb eines Bereichs von 50—100 Volt. Dabei trat jedoch kein richtiger Konstanzbereich auf. Betrachtet man jedoch die Impulse bei starker zeitlicher Auflösung genauer, so zeigen sie sich als diskontinuierlich. Die Entladung reißt sehr oft ab

Abb. 4. Spannungsverlauf bei A (in Abb. 1) bei einem Zählrohr von 50 mm Durchmesser. Füllung: 50 mm Argon, unsauber ausgepumpt

und zündet wieder neu, bis schließlich infolge der Zähldrahtaufladung die Spannung am Zählrohr bis auf die Mindestspannung sinkt.

Bei weniger sorgfältig ausgepumpten Zählrohren, in denen sich also noch etwas Alkoholdampf befinden konnte, trat die diskontinuierliche Struktur des Impulses wesentlich deutlicher hervor (den Spannungsverlauf am Zähldraht bei Punkt A in Abb. 1 zeigt Abb. 4, den Spannungsverlauf nach

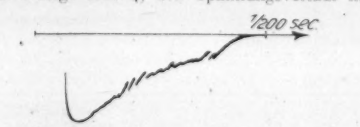


Abb. 5. Spannungsverlauf bei D (in Abb. 2) bei dem gleichen Zählrohr wie in Abb. 4

der ersten Verstärkerröhre, aufgenommen bei stärkerer zeitlicher Auflösung zur besseren Sichtbarmachung der Impulsform zeigt Abb. 5). Es sind weniger, aber größere Stufen und die Impulszeit ist wesentlich kleiner geworden. Dabei sind teilweise gute Konstanzbereiche von einigen hundert Volt vorhanden. Diese Impulsform zeigten die meisten bisher gefüllten Zählrohre. Charakteristisch für diese Zählrohre ist die starke Abhängigkeit des Konstanzbereiches von dem Ableitwiderstand R_a. Unterhalb 10^8 Ohm ist der Konstanzbereich sehr klein und wächst dann etwa proportional mit R_a. Die Impulsgröße wächst außerdem linear mit der angelegten Spannung an, d. h. die Impulse reißen stets etwa bei derselben Zählrohrspannung ab.

b) Alkoholzusatz

Fügt man mehr Alkohol hinzu, so werden es immer weniger, aber größere Stufen, bis schließlich innerhalb eines Spannungsbereichs von einigen hundert Volt die ganze Entladung kontinuierlich in 10^{-3} bis 10^{-4} Sek. erfolgt (Abb. 6). Der dazu

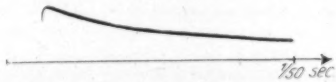


Abb. 6. Spannungsverlauf bei A (in Abb. 1) bei einem Zählrohr von 50 mm Durchmesser. Füllung: 60 mm Argon mit größerem Alkoholzusatz

nötige Zusatz beträgt bei Argon von 50 mm etwa 3 mm Alkohol, bei höheren Drucken ist etwas weniger Zusatz erforderlich, bei Luft etwas mehr. Bei Luft tritt überhaupt leichter Stufenbildung auf als bei Argon. Bei weiterer Spannungssteigerung zeigen sich Nachimpulse in Abständen von 10^{-3} oder gar 10^{-2} Sek., die eine Erhöhung der Impulszahl vortäuschen und daher das Ende des Konstanzbereiches bedeuten. Der günstigste Zusatz beträgt etwa 5—10 mm Alkohol zu Argon. Man erhält bei Zählrohren von den üblichen Dimensionen mit großer Sicherheit Konstanzbereiche von 100 Volt und mehr.

Der große Vorteil gegenüber der früheren Füllungsweise liegt zunächst in der recht guten Reproduzierbarkeit der Einsatzspannung und des Konstanzbereichs. Die Impulsform und die Größe der Einsatzspannung und des Konstanzbereichs hängt ab von den Zählrohrdimensionen und den verwendeten Drucken. Die Impulsdauer nimmt zu mit Druckerhöhung und mit wachsendem Rohrdurchmesser. Ein weiterer Vorteil der Zählrohre mit Alkohol liegt darin, daß sie auch bei sehr kleinen Ableitwiderständen arbeiten. Es existiert ein widerstandsunabhängiger Konstanzbereich, bei hohen Widerständen kommt wie bei den seitherigen Zählrohren ein widerstandsabhängiger Konstanzbereich hinzu. Die Impulsgröße wächst wenig mit der angelegten Spannung, es existiert keine definierte Abreißspannung. Im einzelnen ist das Abreißen und damit die Impulsgröße vom Gasdruck und den Zählrohrdimensionen stark abhängig. Die Möglichkeit, auch bei kleinen Ableitwiderständen zu zählen, ist für die Erreichung eines hohen Auflösungsvermögens von großer Wichtigkeit. Am

besten nimmt man bei Ankopplung an einen Verstärker einen hohen Zählrohrableitwiderstand R_z, eine große Kopplungskapazität C_k (etwa 1000 cm) und einen kleinen Gitterableitwiderstand. Man erreicht dann hohes Auflösungsvermögen durch die schnelle Gitterableitung, außerdem wird der an sich durch die Gitterableitung gegebene Konstanzbereich durch die Aufladung des Zählrahts infolge des hohen Zählrohrableitwiderstandes künstlich vergrößert.

Der Einfluß der Temperatur wurde an einem Zählrohr mit 55 mm Argon und 6,5 mm Alkohol untersucht. Es ergab sich bei Zimmertemperatur eine Abnahme der Zählspannung von 2 Volt pro Grad Temperaturerniedrigung. Der Einfluß der Temperatur erklärt sich aus dem Bestreben des Dampfes, sich auch schon oberhalb der Sättigungstemperatur an den Wänden niederzuschlagen. Dies dürfte überhaupt die Erklärung für die bisher an Zählrohren beobachteten Temperatureinflüsse sein. Als Nachteil der Alkoholfüllung ergab sich, daß im Verlauf von einigen Monaten der Alkoholdampf von den Isolatoren wie Hartgummi oder Bernstein, vermutlich aber auch von den Metallteilen und den Glaswänden absorbiert zu werden scheint. Solche Zählrohre ließen sich jedoch durch einfaches Erwärmen wieder regenerieren. Übrigens wurde auch an den nach der früheren Methode gefüllten Zählrohren nach längerer Zeit ein ähnliches Versagen festgestellt, das vermutlich dieselbe Ursache hat. Genauere Versuche in dieser Richtung sind im Gange.

c) Reine Alkoholfüllung

Bei Zählrohren mit größerem Durchmesser ist Füllung mit Alkoholdampf allein noch günstiger als Alkoholfüllung mit Zusatz. Die Impulse werden noch kürzer und die Nachentladungen noch seltener. Nach vorläufigen Untersuchungen scheint ein Zählrohr von 3 cm Durchmesser bis herab zu etwa 5 mm Alkoholdampfdruck quantitativ zu zählen. Der Konstanzbereich betrug bei 30 mm 250 Volt, bei 10 mm 120 Volt und bei 5 mm 60 Volt. Bei kleinerem Durchmesser wird der notwendige Mindestdruck entsprechend höher. Da mit wachsendem Druck der störende Temperatureinfluß größer wird, ergibt sich daraus die Grenze der Möglichkeit reiner Alkoholfüllung.

d) Andere Dämpfe

Da anzunehmen war, daß nicht nur der Alkoholdampf kurze Impulse bewirkt, wurden mit verschiedenen anderen Zusätzen zu Argon und Luft orientierende Versuche angestellt. Die meisten Dämpfe wirken im Prinzip wie Alkohol, doch ist ihre praktische Verwendbarkeit sehr verschieden. Einige Stoffe wie Benzol sind völlig unbrauchbar wegen zu starker Stufenbildung (Abb. 7); wieder andere wie Chloroform geben zwar sehr schöne Impulse, doch steigt die Impulszahl mit wachsender Spannung zwar langsam, aber stetig an, es besteht kein richtiger Konstanzbereich. Als am günstigsten hat sich bis jetzt doch der Alkohol erwiesen, wenn er

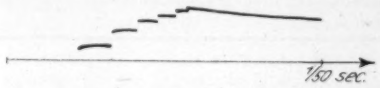


Abb. 7. Spannungsverlauf bei A (in Abb. 1) bei einem Zählrohr von 50 mm Durchmesser. Füllung: 50 mm Luft + 5 mm Benzol

auch wegen seines niederen Dampfdrucks und der Eigenschaft, leicht absorbiert zu werden, noch nicht die ideale Substanz darstellt. Weitere Untersuchungen nach geeigneteren Stoffen sind im Gang.

4. Vorläufige theoretische Erklärung der Beobachtungen

Auf die theoretische Erklärung dieser Erscheinungen soll in dieser Mitteilung nur kurz eingegangen werden. Für das Abreißen der Entladungen ist die Ausbildung von Raumladung wesentlich. Sie ist bei Luft stärker als bei den Dämpfen, da infolge der kleineren Anregungswahrscheinlichkeit bei Luft die Stoßionisation und damit die Raumladung stärker hervortritt. Die Entladung reißt also rascher ab. Die Neuzündung nach dem Abreißen der Entladung, also das Auftreten von Stufenbildung, d. h. von Nachimpulsen, läßt sich nicht mit metastabilen Zuständen, dagegen unter der Annahme erklären, daß bei negativen Ionen, d. h. denjenigen Molekülen, an die sich Elektronen angelagert haben, im starken Feld in Drahtnähe durch Stoß diese Elektronen wieder frei werden können. Da bei Dämpfen die Anlagerungswahrscheinlichkeit für Elektronen und damit auch die Fähigkeit, diese Elektronen festzuhalten, sehr viel größer ist als z. B. bei Luft, erklärt sich daraus das unterschiedliche Verhalten von den sonst üblichen Gasen und den Dämpfen in bezug auf die Nachentladungen. Bei Mischungen von Luft und Dämpfen wird wegen der niedrigeren Anregungsspannung und der größeren Anlagerungswahrscheinlichkeit der Dämpfe sowohl die Elektronenneubildung als auch die Anlagerung schon bei geringem Zusatz von den Dämpfen übernommen, womit die Beobachtungen zu erklären sind. Eine eingehendere theoretische Behandlung wird nach weiterer experimenteller Prüfung dieser Erscheinungen in einer späteren Veröffentlichung erfolgen.

5. Zusammenfassung

Mit der Braunschen Röhre wurden Impulsformen und Entladungsdauer bei Zählrohren untersucht, die mit Luft oder technischem Argon

gefüllt waren. Es ergaben sich im Gegensatz zu den bisherigen Annahmen Werte für die Entladungsdauer in der Größenordnung 10^{-2} Sek. Geringe Beimengungen von Dämpfen wie z. B. Alkoholdampf beeinflussen jedoch Impulsform, Entladungsdauer, Konstanzbereich usw. grundlegend. Daraus ergeben sich wichtige Hinweise für das Arbeiten mit Zählrohren. Die Eigenschaften von Zählrohren mit Argonfüllung und Alkoholzusatz und solcher Zählrohre mit reiner Alkoholfüllung wurden untersucht. Es wird versucht, die Beobachtungen theoretisch zu erklären.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Regener, möchte ich für das rege fördernde Interesse an diesen Untersuchungen herzlich danken. Dank gebührt außerdem den Herren G. Pfotzer, H. Rathgeber, A. Ehmert und K. Dreyer für manche wertvollen Mitteilungen über die Eigenschaften von alten und neuen Zählrohren.

(Eingegangen am 15. Oktober 1935)

Die Protonenspektren der Elemente Magnesium, Silizium und Schwefel bei Beschießung mit raschen Alphastrahlen

Von O. Haxel, Tübingen

Inhalt: Es werden Versuche über die Protonenemission der Elemente Mg, Si und S bei Beschießung mit α-Strahlen von 8,6 cm Reichweite mitgeteilt. Es ergibt sich, daß die Protonenspektren der drei Elemente eine auffallende Ähnlichkeit zeigen. Dies wird diskutiert und mit dem ähnlichen Kernaufbau der Elemente in Zusammenhang gebracht.

Die Kerngammaspektren der leichten Elemente könnten uns manche Aufschlüsse über den Bau der Kerne vermitteln. Die Untersuchung solcher Gammastrahlen[1]) ist jedoch äußerst schwierig. Sie wird völlig unmöglich, wenn wir zur Anregung die Alphastrahlen von Thor C oder Radium C verwenden, da dann die Kerngammastrahlen von der Gammastrahlung des Alphapräparates restlos verdeckt werden. Gerade solche Versuche sind aber interessant, da diese Alphastrahlen unsere energiereichsten Geschosse sind und wir daher mit ihnen die höchsten Anregungszustände erreichen können. In vielen Fällen, nämlich dann, wenn die Kernumwandlung unter Emission von Protonen vor sich geht, führt auch eine Untersuchung des Protonenspektrums zum Ziel. Bei dieser Art von Umwandlungen wird bekanntlich das Alphateilchen eingefangen und dafür ein Proton emittiert. Ist dabei der Massendefekt von Ausgangskern plus Alphateilchen größer als der Massendefekt des entstehenden Kerns, so wird bei der Umwandlung eine der fehlenden Masse entsprechende Energiemenge absorbiert. Diese Energie wird der kinetischen Energie des Alphateilchens entnommen. Die dann noch verbleibende Energie des Alphateilchens übernimmt das emittierte Proton.

Kann bei der Umwandlung auch ein angeregter Kern entstehen, so ist der absorbierte Energiebetrag größer und zwar gerade um den Betrag, der nötig ist, um aus dem normalen Kern einen angeregten Kern zu machen. Durch die Analyse des Protonenspektrums kann somit direkt die Energie der angeregten Kernzustände des entstehenden Kerns ermittelt werden.

Im folgenden wird über die Untersuchung des Protonenspektrums der Elemente Mg, Si und S berichtet. Diese Elemente wurden deshalb gewählt, weil sie einen sehr ähnlichen Kernaufbau besitzen. Sie bestehen alle aus Vielfachen von Heliumkernen und unterscheiden sich untereinander nur um jeweils ein Alphateilchen. Wir haben somit die Möglichkeit, die Spektren ähnlicher Elemente miteinander zu vergleichen.

Das Prinzip der Versuche war folgendes. Eine dünne Schicht (etwa 1 cm Luftäquivalent) des untersuchten Elementes wurde mit Alphastrahlen eines Thor $B + C$ Niederschlages beschossen. Ein Teil der dabei emittierten Protonen gelangt in einen Proportionalzähler nach Geiger. Vor die Zähleröffnung können Absorptionsfolien gebracht werden. Es wird nun die Zahl der Protonen pro Minute in Abhängigkeit von der Absorberdicke ermittelt. Genauere Einzelheiten der Versuchsanordnung entnehme man früheren Arbeiten.[2]) Die Abb. 1 zeigt die Ergebnisse solcher Meßreihen an den 3 Elementen Mg, Si und S. Betrachten wir zunächst die Magnesiumkurve. Es sind deutlich 3 Gruppen von Protonen mit den Reichweiten 31 cm, 40,5 cm und 52 cm zu erkennen. Aus diesen Reichweiten lassen sich mit Hilfe bekannter Beziehungen die Energien der Protonen errechnen und daraus mit Hilfe von Energie und Impulssatz die bei der Umwandlung absorbierte Energie. Sie ergibt sich für die längste Gruppe zu $1{,}2 \cdot 10^6$ Volt-Elektron, für die beiden anderen zu $2{,}0 \cdot 10^6$ und $2{,}9 \cdot 10^6$ Volt-Elektron. Von anderen Autoren liegen ebenfalls Messungen an Magnesium vor. Klarmann[3]), der mit Alphastrahlen von nur 4 cm Reichweite arbeitete, fand mehrere Gruppen, von denen einige den beiden längsten hier gefundenen Gruppen entsprechen. Eine weitere von Klarmann gefundene Gruppe trat bei meinen Messungen nicht in Erscheinung, was vielleicht auf die Verschiedenheit der benützten Alphastrahlreichweiten zurückzuführen ist. Duncanson und

[1]) W. Bothe u. H. Becker, Zeitschr. f. Phys. **66** (1930), 289.

[2]) O. Haxel, Zeitschr. f. Phys. **90** (1934), 373.

[3]) H. Klarmann, Zeitschr. f. Phys. **87** (1934), 411.

Miller[4]) arbeiteten mit Alphastrahlen von 7 cm Reichweite, also einer Reichweite, die der hier benützten von 8,6 cm nahe kommt. Ihre Ergebnisse stimmen mit den hier gefundenen völlig überein.

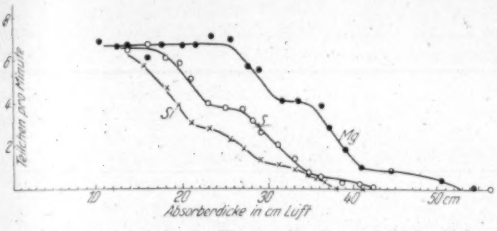


Abb. 1. Protonenemission der Elemente Mg, Si und S bei Beschießung mit α-Strahlen von 8,6 cm Reichweite

Wie die Kurven der Abb. 1 für Si und S zeigen, treten auch bei diesen Elementen jeweils 3 Protonengruppen auf. Messungen von anderer Seite liegen über diese Elemente noch nicht vor. Die 3 Kurven zeigen eine bemerkenswerte Ähnlichkeit. Nicht nur die Zahl der Protonengruppen und die Gesamtausbeuten stimmen überein, sondern auch die Ausbeuten in den einzelnen Protonengruppen. Besonders auffallend wird die Ähnlichkeit, wenn wir die Energien der Protonengruppen betrachten, wie später geschehen soll.

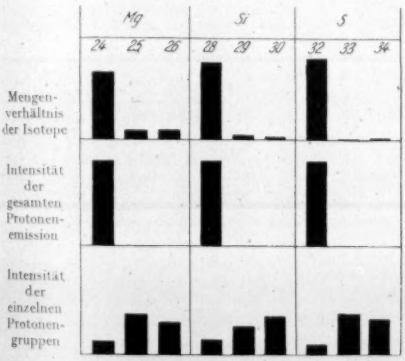


Abb. 2. Mengenverhältnisse der Isotope von Mg, Si und S sowie die Protonenausbeuten, bezogen auf Schichtdicken mit der gleichen Anzahl von Atomen

Mg, Si und S besitzen je 3 Isotope. Eine Reihe von Gründen zwingen uns jedoch, die beobachtete Protonenemission praktisch ganz den Kernen Mg_{24}, Si_{28} und S_{32} zuzuordnen. Wie Abb. 2 zeigt, sind dies die am stärksten vertretenen Isotope der 3 Elemente. Wollte man die beobachtete Protonenemission den seltenen Isotopen zuordnen, so müßte man besonders im Falle des Schwefels für diese Isotope unwahrscheinlich hohe Umwandlungswahrscheinlichkeiten annehmen. Ferner zeigt Abb. 2, daß die Häufigkeit der seltenen Isotope von Element zu Element stark variiert. Die Protonenausbeuten sind aber für alle Elemente annähernd gleich, entsprechend dem Anteil des Hauptisotops. Ferner ist zu beachten, daß die Umwandlung der Kerne Mg_{25} und Mg_{26} die radioaktiven Kerne Al_{28} und Al_{29} ergeben muß. Diese gehen unter Abgabe von Elektronen in stabile Kerne über. Wie durch eigene Versuche festgestellt wurde und auch aus anderen Messungen[5]) errechnet werden kann, reicht jedoch die Zahl dieser Elektronen nur aus, um etwa ein Zehntel der beobachteten Protonen zu erklären. Es muß also praktisch die ganze Protonenemission den Hauptisotopen zugeschrieben werden. Der schwache Anteil, den die seltenen Isotopen beitragen, wird wahrscheinlich völlig überdeckt durch die große Intensität des Hauptisotops. Auch die Annahme, daß jeweils die längsten sehr intensitätsarmen Gruppen von den seltenen Isotopen herrühren, ist unwahrscheinlich, da keinerlei Zusammenhang zwischen der Intensität der Gruppen und der Häufigkeit der entsprechenden Isotope besteht. Die beobachteten Protonengruppen entsprechen daher den Umwandlungen $Mg_{24}(\alpha, p)Al_{27}$, $Si_{28}(\alpha, p)P_{31}$ und $S_{32}(\alpha, p)Cl_{35}$. Aus der Tatsache, daß bei einer Umwandlung jeweils mehrere Protonengruppen auftreten, müssen wir schließen, daß angeregte Kerne entstehen.

Wie bereits früher erwähnt, können wir aus den Energien der Protonengruppen auf die Energien der angeregten Kernzustände schließen. Zu diesem Zwecke sind in Abb. 3 für jedes der 3 Elemente die bei den Umwandlungen absorbierten Energiebeträge eingetragen. Für Magnesium sind dies beispielsweise die bereits mitgeteilten Werte $1{,}2 \cdot 10^6$, $2{,}0 \cdot 10^6$ und $2{,}9 \cdot 10^6$ Volt-Elektron. Den niedersten Wert des absorbierten Energiebetrages, d. h. die längste Protonengruppe erhalten wir dann, wenn bei der Umwandlung Mg-Al der normale unangeregte Al-Kern entsteht, die höheren Werte, wenn angeregte Al-Kerne entstehen. Der Energieunterschied zwischen einem der höheren Werte und dem niedersten Wert ist somit gleich der Energie des zugehörigen angeregten Zustandes des Al-Kerns. Abb. 3 zeigt nun, daß bei allen 3 Elementen je

[4]) W. E. Duncanson u. H. Miller, Proc. Roy. Soc. (A) **146** (1934), 396.

[5]) H. Fahlenbrach, Zeitschr. f. Phys. **96** (1935), 503.

2 angeregte Kerne entstehen können. Bildet man die Differenzen der Umwandlungsenergien für jedes Element, so zeigt sich die erstaunliche Tatsache, daß innerhalb der Versuchsfehler die entsprechenden Differenzen für alle Elemente gleich sind. Das heißt aber, daß die Energien der angeregten Zustände der Kerne Al, P und Cl übereinstimmen. Ein Blick auf Abb. 1 zeigt uns ferner noch, daß die Besetzungszahlen der sich entsprechenden Pro-

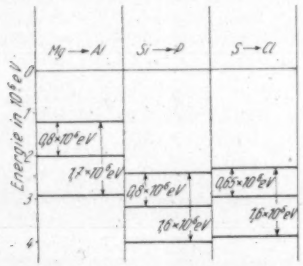


Abb. 3. Schematische Darstellung der bei den Kernreaktionen absorbierten Energien

tonengruppen ebenfalls in großen Zügen gleich sind. Das heißt aber, daß auch die Anregungswahrscheinlichkeiten bei allen 3 Elementen ungefähr gleich sind.

Die auffallende Übereinstimmung der Energieniveaus der 3 Kerne weist auf eine Ähnlichkeit in ihrem Kernaufbau hin. In der Tat unterscheiden sich die Kerne Al, P und Cl jeweils nur um ein Alphateilchen. Die Versuchsergebnisse bestätigen also die alte Erfahrungstatsache, daß dem Alphateilchen beim Aufbau des Kerns eine besondere Bedeutung zukommt. Stellen wir uns die Kerne aus Neutronen und Protonen zusammengesetzt vor, wobei die größtmögliche Zahl zu Alphateilchen zusammengefaßt ist, so besteht beispielsweise der Aluminiumkern aus 6 Alphateilchen, 2 Neutronen und 1 Proton. Die Kerne P und Cl besitzen ein bzw. zwei Alphateilchen mehr. Alle drei Kerne haben jedoch den Komplex, bestehend aus 2 Neutronen und einem Proton, gemeinsam. Der Gedanke ist daher verlockend, die Gleichartigkeit der Kernspektren dadurch zu erklären, daß man diesen Komplex für die Bildung der angeregten Kernzustände verantwortlich macht. Wie dem auch sei, jedenfalls deutet sich hier zum erstenmal ein Zusammenhang zwischen dem Kernspektrum und dem Kernaufbau an.

Zusammenfassung

Die Versuche zeigen, daß die Elemente Mg, Si und S bei Beschießung mit α-Strahlen Protonen emittieren. Die beobachteten Ausbeuten zwingen zu der Annahme, daß die Protonenemission im wesentlichen den Hauptisotopen, also den Kernen Mg_{24}, Si_{28} und S_{32} zuzuordnen ist. Aus den Energien der auftretenden Protonengruppen lassen sich die Energien der angeregten Kernzustände der entstehenden Kerne Al, P und Cl errechnen. Es zeigt sich, daß die Energien dieser angeregten Zustände bei den drei Elementen innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmen. Diese Gleichheit wird damit in Zusammenhang gebracht, daß sich die drei Kerne nur um je ein α-Teilchen unterscheiden.

(Eingegangen am 19. Oktober 1935)

Erzeugung von sekundärer γ-Strahlung durch Neutronen

Von R. Fleischmann, Heidelberg

Inhalt: 1. Erscheinungen in Paraffin. 2. γ-Strahlen aus verschiedenen Stoffen. 3. Ausbeute. — Zusammenfassung.

Bekanntlich kann man durch Beschießen mit α-Teilchen oder Protonen gewisse Stoffe zu einer Kern-γ-Strahlung anregen. Wie zuerst Lea[1]) gefunden hat, erhält man durch Bestrahlen mit Neutronen eine γ-Strahlung aus Paraffin. Sie wurde durch Vereinigung von Neutronen mit H^1-Kernen zu H^2 gedeutet. Gewisse andere Beobachtungen schienen dieser Deutung zu widersprechen.

Es wurde nun versucht, mit Hilfe einer intensiven Neutronenquelle weitere Aufklärung zu erhalten. Als solche diente RaEm + Be. Das Präparat wurde in einen großen Bleiklotz gelegt, um die starke γ-Strahlung des Präparates möglichst abzuhalten. Die Neutronenstrahlung wird dadurch nicht sehr erheblich geschwächt.

1. Erscheinungen in Paraffin

Zuerst wurde der Intensitätsanstieg der Paraffin-γ-Strahlung als Funktion der Dicke des Paraffins aufgenommen. Es ergab sich bei kleinen Dicken kein linearer, sondern ein beschleunigter Anstieg. Das zeigte, daß zwischen primären Neutronen und γ-Strahlung noch eine Zwischenstrahlung vorhanden ist. Die Rolle einer solchen Zwischenstrahlung spielen, wie sich zeigte, „langsame" Neutronen. Nähere Untersuchungen, über die in einer in Kürze erscheinenden Arbeit[2]) im einzelnen berichtet wird, ergaben (vgl. Abb. 1), daß die primären schnellen Neutronen mit einer Halbwertdicke von 3,3 cm aus dem Strahlengang verschwinden; sie werden durch elastische Zusammenstöße mit den Wasserstoffkernen im Paraffin verlangsamt und zeigen als

[1]) D. E. Lea, Nature **133** (1934). 24.
[2]) R. Fleischmann, Zeitschr. f. Phys. **97** (1935). 242.

„langsame" Neutronen besondere Eigenschaften, insbesondere anomale Absorption[3]). Die Intensität der langsamen Neutronen steigt näherungsweise linear mit der Paraffindicke an, erreicht ein Maximum bei 5 cm und sinkt dann wieder ab. Der Endabfall ist wieder exponentiell mit einer Halbwertdicke von 3,3 cm, und zwar von dort an, wo

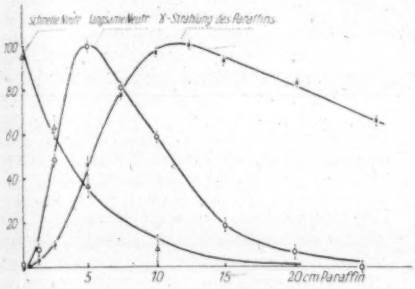


Abb. 1. Intensitätsverlauf der schnellen Neutronen, der langsamen Neutronen und der γ-Strahlung aus Paraffin

sich die langsamen Neutronen ins Gleichgewicht mit den primären schnellen gesetzt haben (etwa ab 10 cm Paraffindicke). Erst die langsamen Neutronen erzeugen die γ-Strahlung. Ihre Intensität steigt zunächst quadratisch an und hat dort einen Wendepunkt, wo die langsamen Neutronen ihr Intensitätsmaximum besitzen. Das zeigt besonders deutlich den ursächlichen Zusammenhang der γ-Strahlung mit den langsamen Neutronen. Nach Erreichen eines Maximums fällt die γ-Intensität wegen der Absorption der γ-Strahlen in den tieferen Schichten des Paraffins wieder ab.

2. γ-Strahlen aus verschiedenen Stoffen

Es wurden nun Versuche angestellt, auch in anderen Stoffen γ-Strahlung zu erregen. Die Versuche wurden in zwei Formen ausgeführt. Im einen Falle mußten die Neutronen erst 5 cm Paraffin durchdringen, bevor sie auf den Sekundärstrahler trafen; im anderen Falle fehlte das vorgesetzte Paraffin. Die Paraffinschicht hatte den Zweck, „langsame" Neutronen zu erzeugen. Bei Messungen „mit" Paraffin sind viele, bei Messungen „ohne" Paraffin nur wenige langsame Neutronen vorhanden. Die Aufstellung war: Präparat im Panzer, Raum für Paraffin, 5 cm Blei, um die Paraffin-γ-Strahlung zum größten Teil zu absorbieren, Zählrohr und schließlich die auf Sekundärstrahlung zu untersuchenden Stoffe, deren Strahlung entgegen der Neutronenrichtung (rückwärts) beobachtet wurde. Abb. 2 zeigt das Ergebnis. Nur bei Vorschalten von Paraffin wurde bei Eisen, Kupfer, Kadmium, Blei, Paraffin (und Aluminium) eine, teilweise kräftige, γ-Strahlung erhalten. Wirksam sind die langsamen Neutronen, die erst beim Durchgang der primären durch Paraffin entstehen. Man hat guten Grund, anzunehmen, daß die weitaus schwächere Sekundärstrahlung ohne vorgeschaltetes Paraffin auf langsame, schon vom Präparat ausgesandte Neutronen zurückzuführen ist. Die Absorbierbarkeit der langsamen Neutronen in diesen strahlenden Stoffen sowie die Absorbierbarkeit der entstehenden γ-Strahlen und ihre Quantenenergie wurden bestimmt. Die Ergebnisse werden ebenfalls demnächst ausführlich mitgeteilt.

3. Ausbeute

Die Intensität der γ-Strahlung aus verschiedenen Stoffen ist nach den Beobachtungen der Abb. 2 recht verschieden. Sie ist z. B. bei Blei etwa 40 mal kleiner als bei Kadmium. Die so gemessene Intensität ist kein direktes Maß für die überhaupt entstehende Zahl der γ-Quanten. Wir wollen nun zeigen, wie es möglich ist, aus der nach rückwärts gemessenen Sättigungsintensität der γ-Strahlung für große Dicke des Strahlers auf die relative Zahl der entstehenden Quanten zu schließen. Wir erhalten dann relative Ausbeuten für die Erzeugung der γ-Strahlen. Die Messung wurde etwas anders als in Abschnitt 2 durchgeführt. Hier befand sich Paraffin stets im Strahlengang. Zur Bestimmung des Nulleffekts wurden die langsamen Neutronen mit B_2O_3 absorbiert.

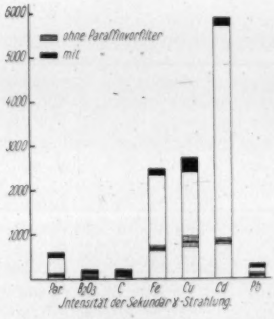


Abb. 2. Sekundärstrahlung mit oder ohne Paraffinvorfilter, d. h. bei Anwesenheit von vielen oder von wenigen langsamen Neutronen

Fünf Einflüsse müssen berücksichtigt werden:

1. Sättigungsmangel wegen nicht unendlich dicker Schicht.

[3]) E. Fermi, B. Pontecorvo u. F. Rasetti, Ric. Scientif. **5** (2) (1934), Nr. 9—10; E. Amaldi, D. D'Agostino, E. Fermi, B. Pontecorvo, F. Rasetti u. E. Segrè, Proc. Roy. Soc. London A **149** (1935), 522.

2. Absorption von γ-Strahlen, die von Neutronen herrühren, welche erst in großer Tiefe absorbiert werden. Wie eine einfache Rechnung zeigt, ist dafür ein Korrektionsfaktor $\left(1 + \frac{\mu_1}{\mu_2}\right)$ anzubringen, wo μ_1 der Absorptionskoeffizient der γ-Strahlung, μ_2 der für langsame Neutronen ist.

3. Raumwinkeleinfluß. Die in den tieferen Schichten des Sekundärstrahlers erzeugte Strahlung wirkt nur mit einem kleineren Raumwinkel auf den Zähler als die aus der nächstliegenden Schicht. Die Änderung des Raumwinkels wurde experimentell durch Aufstellen einer Kadmiumschicht in verschiedenem Abstand vom Zählrohr ermittelt und durch eine Näherungsrechnung berücksichtigt. Bei einem Abstand von r_0 cm zwischen Zählrohr und nächstliegender Schicht ergab sich ein Korrektionsfaktor $1 + \frac{1}{r_0(\mu_1 + \mu_2)}$, unter der Voraussetzung $r_0 \geqq 5$ cm. Gemessen wurde mit $r_0 = 5$ cm.

4. Wellenlängenabhängigkeit der Zählrohrempfindlichkeit. Man kann in guter Näherung Proportionalität mit $E^{3/4}$ annehmen, wo E die Quantenenergie der auf das Zählrohr wirkenden Quanten ist[4]).

5. Rückwärtsstreuung der Neutronen („Reflexion"). Vom Kadmium ist bekannt[5]), daß es langsame Neutronen überhaupt nicht meßbar reflektiert. Dagegen streut Kupfer in dicker Schicht nach Mitchell und Murphy[6]) 52 v. H. der auftreffenden Neutronen zurück; davon gehören 41 v. H. zu den „langsamen". Der Korrektionsfaktor beträgt dann 1,70. Messungen an anderen Stoffen, bei denen eine Trennung nach schnellen und langsamen Neutronen vorgenommen ist, liegen leider nicht vor. Wir wollen daher auch für Eisen und Paraffin den gleichen Bruchteil wie für Kupfer annehmen. Bei Blei ist die „Absorption", die die Reflexion mit einschließt, sehr klein; daher ist die Reflexion zu vernachlässigen. Eigene Messungen der Rückwärtsstreuung sind in Vorbereitung.

In Tab. 1 sind in Zeile 2 die vorläufigen, rückwärts gemessenen Sättigungsintensitäten in relativem Maß eingetragen; der Wert für Kadmium ist dabei willkürlich = 1 gesetzt. Bringt man nun die Korrektionen 1—4 an, so ergeben sich die Werte der Zeile 3. Bei Kadmium fallen die Korrektionen weg, da der Absorptionskoeffizient für langsame Neutronen sehr groß ist. Bringt man die allerdings recht unsichere Korrektion 5 noch an, so erhält man die Werte der Zeile 4.

Tabelle 1

Relative γ-Strahlausbeute

	Cd	Cu	Fe	Paraffin	Pb
Beobachtet	1	0,53	0,50	0,25	0,026
Mit Korr. 1—4 . .	1	0,82	0,72	0,60	1,58
Mit Korr. 1—5 . .	1	1,39	1,22	1,02	1,58

[4]) H. J. v. Baeyer, Zeitschr. f. Phys. **95** (1935), 437.
[5]) J. R. Dunning, G. B. Pegram, G. A. Fink u. D. P. Mitchell, Phys. Rev. **48** (1935), 265.
[6]) A. C. G. Mitchell u. E. J. Murphy, Phys. Rev. **47** (1935), 881.

Die so erhaltenen relativen Ausbeuten liegen durchweg in der Nähe von 1. Die Abweichungen untereinander betragen (außer bei Blei, wo die Genauigkeit viel geringer ist) höchstens 40 v. H.

Das Ergebnis der Untersuchung lautet daher: Bei den untersuchten Stoffen werden langsame Neutronen absorbiert und erzeugen mit einer bis auf ± 20 v. H. übereinstimmenden Ausbeute γ-Strahlen. Das ist Übereinstimmung innerhalb der Meßgenauigkeit. Da, wie erwähnt, Kadmium langsame Neutronen nur absorbiert, nicht aber streut, so besteht eine überzeugende Wahrscheinlichkeit dafür, daß jedes absorbierte Neutron in allen diesen Fällen auch genau ein Quant erzeugt. Damit ist die Ausbeute der γ-Strahlerzeugung durch langsame Neutronen experimentell zu 1 festgestellt.

Zusammenfassung

Die γ-Strahlung aus Paraffin wird durch „langsame" Neutronen erzeugt. Durch langsame Neutronen werden auch in Fe, Cu, Cd, Pb γ-Strahlen erzeugt. Diese entstehen beim Einfangen des Neutrons. Die Ausbeute stimmt experimentell bei allen untersuchten Stoffen überein und kann zu 1 Quant je Neutron angenommen werden.

(Eingegangen am 15. Oktober 1935)

Über ein einfaches Relais für Greinachersche Funkenzähler

Von Horst Teichmann, Dresden

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Sächsischen Technischen Hochschule Dresden)

Inhalt: Es wird ein einfaches elektrostatisch-mechanisches Relais beschrieben, das in Verbindung mit einem Funkenzähler größere Betriebssicherheit aufweist als die von Greinacher vorgeschlagene hydraulische Apparatur.

H. Greinacher[1]) hat kürzlich eine Reihe von Zählvorrichtungen für Elementarteilchen und Photoelektronen angegeben, für die er die Bezeichnung Funkenzähler vorgeschlagen hat. Sie beruhen im Prinzip darauf, daß durch Einbringen von Ladungsträgern in eine Funkenstrecke der Überschlag eines Funkens bei geringerer Spannung stattfindet als sie den gegebenen Gasdruckverhältnissen entspricht. Die Ladungsträger bestehen in diesem Falle aus

[1]) H. Greinacher, Helv. Phys. Acta **7** (1934), 360, 514; **8** (1935), 89, 265; Zeitschr. f. techn. Phys. **16** (1935), 165.

Ionen, die durch Stoßionisation von den in den Entladungsraum eintretenden Elementarteilchen oder Photoelektronen gebildet werden. Die Zahl der Funkenüberschläge ist ein Maß für die Anzahl der eintretenden Teilchen. Für das Zustandekommen dieses Zähleffektes ist die Elektrodenkonfiguration der Funkenstrecke im Prinzip belanglos. Bei den im folgenden beschriebenen Untersuchungen hat stets die Kombination Spitze–Platte Verwendung gefunden.

Zur objektiven Registrierung des Zählvorganges hat H. Greinacher und anderem einen hydraulischen Zähler vorgeschlagen. Er beruht auf der elektrostatischen Ablenkung eines Wasserstrahles, der im Augenblick der Funkenauslösung infolge des dadurch bedingten Zusammenbruches des elektrischen Feldes in seine ursprüngliche Lage zurückschnellt. H. Greinacher hat zunächst den Wasserstrahl als die eine Elektrode der Funkenstrecke gewählt, der er eine zweite zugespitzte aus oxydiertem Eisendraht gegenüberstellte. Eine objektive Registrierung ist dadurch möglich, daß der Wasserstrahl einen Kontakt betätigt, der über einen Hilfsstromkreis einen Zähler zum Ansprechen bringt. R. D. Summers[2]) hat zuerst darauf hingewiesen, daß man diese hydraulische Vorrichtung parallel zur Funkenstrecke legen und als Relais verwenden kann.

Die Nachteile dieses hydraulischen Relais liegen in erster Linie in der Verwendung von Wasser als Schaltelement. Bei Dauerregistrierungen machen sich Druckschwankungen in der Wasserleitung durch Beeinflussung der Relaisempfindlichkeit störend bemerkbar. Es soll im folgenden gezeigt werden, daß sich das Greinachersche Relais in sehr einfacher Weise durch ein elektrostatisch-mechanisches Relais ersetzen läßt, das in weitgehendem Maße allen Anforderungen an Betriebssicherheit gerecht wird.

Im Prinzip ist bei diesem Relais der Wasserstrahl durch eine Stahlbandfeder ersetzt. Sein Aufbau ist in Abb. 1 a und b wiedergegeben: Auf einer Hartgummiplatte ist mittels Pizeins eine schmale Kupferfolie (Schablonenblech) C_1 aufgekittet, die in der aus Abb. 1 b ersichtlichen Weise mit der Klemme K_1 in Verbindung steht. Über die Folie wird ebenso eine Glimmerfolie von 0,05 mm Dicke befestigt. Darüber wird die Stahlfeder S angebracht, die so zurechtgebogen wird, daß sie einen Abstand von etwa 0,75 mm von der Glimmerschicht hat. Ihre Befestigung geschieht durch die Klemme K_2 (Abb. 1 b) und etwas Pizein. Sie ist 45 mm lang, 2 mm breit und 0,1 mm stark. Ihr oberes Ende ist etwas nach oben gebogen und berührt beim Nähern an die Glimmerscheibe die Kontaktfeder C_2 aus Kupferfolie, die mit der Klemme K_3 verbunden ist (Abb. 1 b).

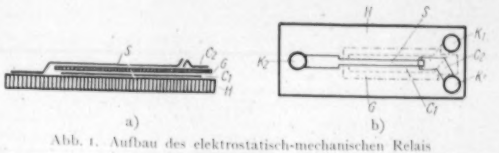


Abb. 1. Aufbau des elektrostatisch-mechanischen Relais

Abb. 2 zeigt die Schaltung des Relais. Es liegt parallel zur Funkenstrecke F und betätigt über die Klemmen K_2, K_3 einen Zähler Z, der die zu seinem Betriebe erforderliche elektrische Energie der Hilfsbatterie V entnimmt. W ist ein Vorschaltwiderstand, C ein der Funkenstrecke und dem Relais parallelgeschalteter Kondensator. Die Funkenstrecke wird mit einer Gleichspannung von 2500 bis 3500 Volt betrieben, die bei A angelegt wird. Sie wird in der üblichen Weise einem Gleichrichtergerät entnommen. Für die Registrierung von Photoelektronen aus der plattenförmigen Elektrode des Funkenzählers ist darauf zu achten, daß die Spitze

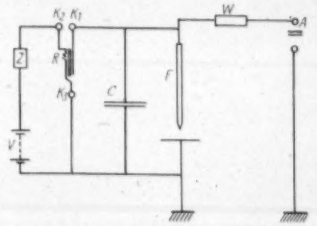


Abb. 2. Schaltschema für einen Funkenzähler mit elektrostatisch-mechanischem Relais

positive Vorspannung gegen die Platte erhält. Die Wirkungsweise der Apparatur ist folgende:

Im Ruhezustand liegt die volle Betriebsspannung am Relais. Durch die elektrostatischen Kräfte wird die Stahlfeder angezogen und der Hilfsstromkreis geschlossen (Ruhestrombetrieb). Im Augenblick des Funkenüberschlages bricht die Spannung an der Funkenstrecke und damit auch am Relais zusammen. Dieses Absinken soll so stark sein, daß die Stahlfeder zurückschnellt und den Kontakt des Hilfsstromkreises unterbricht. Die elektrostatischen Kräfte, die die Relaisfeder anziehen, müssen demnach im Augenblick des Funkenüberschlages so geschwächt werden, daß die elastische Kraft der Feder sie überwinden kann. Im beschriebenen Falle ist dies durch den parallelgeschalteten Kondensator C von 300 cm Kapazität und den Vorschaltwiderstand W von 100 Megohm erreicht worden. Die Aufladung des Systems Funkenstrecke F, Kondensator C und Relais R über den Widerstand W erfolgt so langsam, daß im Augenblick des Funken-

[2]) R. D. Summers, Rev. of Sc. Instr. **6** (1935) 39.

überschlages die Spannung genügend stark zusammenbricht. Bei den angegebenen Betriebs- und Konstruktionsdaten arbeitet das Relais am zuverlässigsten im Spannungsintervall von 2000 bis 4000 Volt. Bei niedrigerer Spannung löst es schlecht infolge zu geringen Absinkens der Spannung beim Funkenübergang, bei höherer Spannung tritt ein periodisches Lösen durch eine Entladungserscheinung über die Glimmerschicht auf. Für das Arbeiten mit höheren Spannungen muß daher die Glimmerschicht dicker gewählt werden.

Der Hauptvorteil des elektrostatisch-mechanischen Relais ist seine stete Betriebsbereitschaft ohne besondere Hilfsmittel (Wasser). Seine Wirkungsweise ist unabhängig von der Polung. Es arbeitet einwandfrei bis zu einer Schaltfrequenz von der Größenordnung seiner Eigenfrequenz — die im beschriebenen Falle 33 Hz beträgt — fast trägheitslos, da die Stahlfeder im Ruhezustand stets angezogen ist, und die Wahl von W und C bedingen, daß die Zeitkonstante des Systems Funkenstrecke, Kondensator, Relais ($\sim 3 \cdot 10^{-2}$ sec) in die Größenordnung der Eigenschwingungsdauer der Relaisfeder fällt. Kurz nachdem also die Feder infolge des Zusammenbruches des elektrischen Feldes mit ihrer Eigenfrequenz in ihre elastische Ruhelage schwingt, wird sie bereits wieder durch das erneut sich aufbauende Feld zurückgerissen. Durch passende Wahl der Relaisfeder (Länge, Breite, Stärke und Abstand von der Unterlage) läßt sich demnach die Grenze der Schaltfrequenz auch noch weiter nach oben verschieben. Für die Betätigung eines Telephonzählers (maximal etwa 8 Zählungen/Sek.) reicht die angegebene Konstruktion aus. — Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Mittel zu einer größeren Untersuchung, in deren Rahmen das beschriebene Relais entwickelt worden ist. Die Firma Leybold, Köln a. Rh., hat die Herstellung des Relais übernommen. —

Zusammenfassung

Das von Greinacher angegebene hydraulische Relais für Funkenzähler läßt sich mit Vorteil durch ein mechanisches Relais ersetzen, bei welchem eine Stahlbandfeder die Funktionen des Wasserstrahles übernimmt.

(Eingegangen am 15. Oktober 1935)

Zur Größe und Zusammensetzung des Absorptionskoeffizienten harter γ-Strahlen

Von W. Gentner, Heidelberg

Inhalt: 1. Problemstellung. 2. Der Absorptionskoeffizient des Blei in Abhängigkeit von der Wellenlänge im Gebiet der harten γ-Strahlen. 3. Der Absorptionskoeffizient der ThC″-Strahlung ($h\nu = 2{,}65 \cdot 10^6$ eV) in Abhängigkeit von der Ordnungszahl. 4. Diskussion des Vergleichs zwischen den experimentellen und den theoretischen Werten.

1. Problemstellung

Die experimentellen Untersuchungen der Absorption und Streuung harter γ-Strahlen haben in den letzten Jahren zu der Ansicht geführt, daß für den durchdringenden Teil der γ-Strahlen radioaktiver Körper die bisher bekannten Absorptionserscheinungen, nämlich der Comptoneffekt und der Photoeffekt, nicht allein zur Erklärung der Versuchsergebnisse genügen. Nur die Absorptionskoeffizienten der leichten Elemente, für deren Absorption fast ausschließlich der Comptoneffekt verantwortlich zu machen ist, zeigten eine gute Übereinstimmung mit den Werten der Klein-Nishina-Formel. Dagegen nahm die Absorption insbesondere für die härteste bekannte natürliche γ-Strahlung (ThC″, $h\nu = 2{,}65 \cdot 10^6$ eV) mit der Ordnungszahl der Elemente viel stärker zu, als daß man dieses Anwachsen allein auf den Photoeffekt hätte zurückführen können, worauf zuerst Meitner und Hupfeld[1]) hingewiesen haben. Nach widersprechenden Versuchsergebnissen verschiedener Autoren über die in der Streustrahlung vorhandenen zusätzlichen Komponenten[2]) gaben Blackett und Occhialini die bekannte Deutung der zusätzlichen Absorption durch einen Materialisationsprozeß, wobei das Quant mit einer Energie größer als $2\,m\,c^2$ in ein Elektronenpaar entgegengesetzten Vorzeichens verwandelt wird. Die durch die anschließende Vernichtung des positiven Elektrons entstehende Strahlung von $0{,}51 \cdot 10^6$ eV gab eine gute Erklärung für die in der Streustrahlung von Gray und Tarrant gefundene sogenannte weiche Komponente. Theoretische Betrachtungen, die die Diracsche Theorie des Elektrons zur Grundlage hatten, bestätigten zunächst der Größenordnung nach die experimentellen Befunde der Paarbildung. Nachdem in letzter Zeit eingehende theoretische Berechnungen des Materialisationsprozesses durch Bethe und Heitler[3]) und auch des Photoeffektes durch Hulme, Mc Dougall, Buckingham, Fowler[4]) durchgeführt wurden, scheint es zu lohnen, die experimentellen Befunde neuerdings mit der Theorie zu vergleichen.

2. Der Absorptionskoeffizient des Blei in Abhängigkeit von der Wellenlänge im Gebiet der harten γ-Strahlen

In Abb. 1 sind die vom Verfasser[5]) erhaltenen Werte des Absorptionskoeffizienten im Blei in Ab-

[1]) L. Meitner u. H. H. Hupfeld, Zeitschr. f. Phys. **75** (1932), 705; **84** (1933), 137.
[2]) Vgl. Lit. W. Bothe u. W. Horn, Zeitschr. f. Phys. **88** (1934), 683.
[3]) H. Bethe u. W. Heitler, Proc. Roy. Soc. **146** (1934), 83.
[4]) H. R. Hulme, Z. Mc Dougall, R. A. Buckingham u. R. H. Fowler, Proc. Roy. Soc. **149** (1935), 131.
[5]) W. Gentner, Journ. de Phys. **5** (1934), 49; **6** (1935), 274.

hängigkeit von der Energie der γ-Strahlung aufgetragen. Die einzelnen Wellenlängen wurden hierbei durch Comptonstreuung unter verschiedenen Winkeln an leichten Elementen mit der gefilterten Strahlung von ThC'' hergestellt. In der Abb. 1 sind die ausgezogenen Kurven theoretisch berechnet, und zwar der Comptoneffekt nach der Klein-Nishina-Formel und die zwei anderen Kurven nach den oben erwähnten Arbeiten. Die Summe

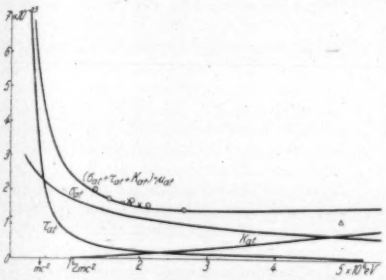


Abb. 1. Der atomare Absorptionskoeffizient des Blei in Abhängigkeit von der Energie der γ-Strahlen; σ_{at} = Comptoneffekt pro Atom, τ_{at} = Photoeffekt pro Atom, $\varkappa_{at}$ = Paarbildung pro Atom) (× Meitner-Hupfeld; ▽ Rogers; △ Bothe-Becker, Auger; ○ Gentner)

dieser drei Absorptionseffekte zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen und bestätigt die schon früher geäußerte Ansicht, daß die zusätzliche Absorption in der Nähe $h\nu = 1{,}0 \cdot 10^6$ eV beginnt und deshalb zum überwiegenden Teil durch die Paarbildung erklärt werden muß. Außer den eigenen Messungen sind noch Punkte von Meitner und Hupfeld[1]) und Rogers[6]) an der verschieden gefilterten γ-Strahlung des Radiums eingetragen. Die einzige Messung, die eine wesentliche Abweichung von der Theorie aufweist, ist der für die γ-Strahlung von $5 \cdot 10^6$ eV von Polonium-Beryllium erhaltene Wert [Bothe und Becker[7]), Auger]. Hierbei konnte jedoch aus Intensitätsgründen keine einwandfreie Versuchsanordnung getroffen werden.

Die Abb. 1 läßt erkennen, wie der absolute Wert der Bleiabsorption zwischen 3 und 4 Millionen eV durch ein Minimum geht, und wie andererseits die Differenz zwischen dem Absorptionskoeffizienten im Blei und den leichten Elementen (Kurve $\sigma_{at.}$) in der Nähe von 2 Millionen eV ein Minimum bildet. Dieses Minimum bedeutet, daß für eine γ-Strahlung von $2 \cdot 10^6$ eV die kleinste Materialabhängigkeit vorhanden ist. Aus dem Vergleich zwischen Theorie und Experiment kann daher der Schluß gezogen werden, daß der Absorptionskoeffizient des Bleis im Gebiete der γ-Strahlen neuerdings eine sehr befriedigende Übereinstimmung mit der Theorie aufweist.

3. Der Absorptionskoeffizient der ThC''-Strahlung ($h\nu = 2{,}65 \cdot 10^6$ eV) in Abhängigkeit von der Ordnungszahl

Zur weiteren Prüfung der Annahme, daß die drei erwähnten Effekte genügen, um die Absorptionsverhältnisse der γ-Strahlen zu erklären, wurde vom Verfasser gemeinsam mit J. Starkiewicz*) die Materialabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten

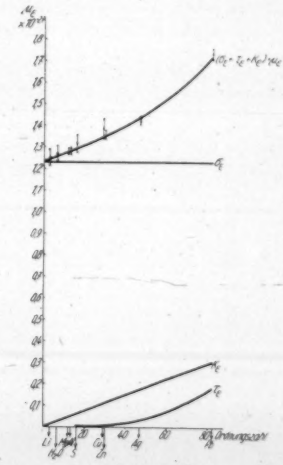


Abb. 2. Der Absorptionskoeffizient pro Elektron für $h\nu = 2{,}65$ eV in Abhängigkeit von der Ordnungszahl; σ_e = Comptoneffekt pro Elektron, τ_e = Photoeffekt pro Elektron, $\varkappa_e$ = Paarbildung pro Elektron

für die ThC''-Strahlung mit möglichst großer Genauigkeit aufgenommen. Die Versuchsanordnung war für diese Messungen so getroffen, daß keinerlei Korrekturen an den Meßwerten anzubringen waren (Abstand Strahlenquelle-Zählrohr 300 cm, Öffnungswinkel $^1/_2$ Grad). Die Resultate sind in Abb. 2 mit ihren Meßfehlern eingetragen. Die ausgezogenen Kurven sind wieder die theoretisch berechneten Werte. Für Al, Mg, Ag und Pb konnte der Meßfehler dadurch stark herabgedrückt werden, daß noch Vergleichsmessungen hinter sehr großen Schichtdicken ausgeführt wurden. Da der Photo-

[6]) I. S. Rogers, Proc. Phys. Soc. **44** (1932), 349.
[7]) W. Bothe u. H. Becker, Zeitschr. f. Phys. **66** (1930), 289; **76** (1932), 421; P. Auger, Compt. rend. **199** (1934), 414.

*) Vgl. W. Gentner u. J. Starkiewicz, Journ. de Phys. **6** (1935), 340.

effekt erst für Ordnungszahlen > 30 merklich ins Gewicht fällt, so geben die Werte für die Ordnungszahl < 30 eine gute Bestätigung der theoretischen Berechnung für die Paarbildung. Es ist also auf diese Weise auch für die Absorptionsmessungen bei genügender Meßgenauigkeit eine teilweise Trennung der einzelnen Absorptionseffekte möglich. Das Resultat ist wiederum eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment.

4. Diskussion des Vergleichs zwischen den experimentellen und den theoretischen Werten

Das Gesamtresultat der beschriebenen Untersuchungen führt zu dem Schluß, daß die Absorptionserscheinungen der γ-Strahlen in befriedigender Weise durch den Comptoneffekt, den Photoeffekt, und die Paarbildung ihre Erklärung finden. Man muß daher die Erklärung für die harte Komponente in der Streustrahlung zunächst in der Bremsstrahlung der ausgelösten Elektronen im Streukörper suchen und, wie die letzte Arbeit von Bethe[8]) vermuten läßt, in der Vernichtungsstrahlung von positiven Elektronen, die noch einen beträchtlichen Teil ihrer kinetischen Energie besitzen. Diese harte Vernichtungsstrahlung wird gerade bei den schweren Elementen stärker hervortreten, da sich hier die mittlere Geschwindigkeit für Positronen als größer erwiesen hat als für die mitentstehenden Elektronen. Zusammen mit der mehrfachen Comptonstreuung geben die zuletzt genannten Prozesse eine genügende Erklärung besonders für die Komponenten $h\nu \sim 1 \cdot 10^6$ eV Energie.

Ebenso scheint es sich aus den vorhergehenden Darlegungen zu ergeben, daß die von Meitner und Hupfeld, Meitner und Kösters[1]) beobachtete und von Bothe und Horn[2]) bestätigte Streuung ohne Wellenlängenänderung keiner merklichen Absorption im Primärstrahl zuzuordnen ist. Hierbei muß aber noch berücksichtigt werden, mit welcher Genauigkeit die theoretischen Werte einzusetzen sind, und ob sich nicht auch bei Annahme eines relativ kleinen vierten Absorptionskoeffizienten eine ebenso gute Übereinstimmung wie in Abb. 2 erhalten läßt. Zieht man nämlich die von Franz[9]) angegebene Korrektur der Klein-Nishina-Formel für die schweren Elemente wegen der Bindung der innersten Elektronen in Betracht, so kommt man zu dem Schluß, daß ein vierter Absorptionseffekt in Pb ($h\nu = 2{,}65 \cdot 10^6$ eV) bis zu 10 v. H. des Absorptionskoeffizienten für die Paarbildung betragen könnte. Dieser vierte Absorptionskoeffizient würde dann die Streuung ohne Wellenlängenänderung an den inneren Elektronen, eine mögliche Kernstreuung und die verschiedenen etwaigen Absorptionsphänomene, die aber wegen ihrer Kleinheit zu vernachlässigen sind, zusammenfassen. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment wäre dann immer noch vollständig. In diesen Grenzen schließen die vorliegenden Ergebnisse keinen vierten Absorptionsprozeß für γ-Strahlen aus, der noch Einfluß auf den gesamten Schwächungskoeffizienten ausüben könnte.

Erwähnt sei noch, daß der Kernphotoeffekt, wie er bis jetzt für D und Be festgestellt worden ist, einen Wirkungsquerschnitt von der Größenordnung 10^{-28} cm^2 besitzt und so bei Absorptionsmessungen wegen seiner Kleinheit unmerklich sein muß.

Zusammenfassung

Messungen über den Gang des Absorptionskoeffizienten von Pb für verschiedene Wellenlängen im Gebiet der harten γ-Strahlung neuerdings werden mit den theoretischen Berechnungen verglichen. Weiterhin wird eine Zusammenstellung der theoretischen und experimentellen Werte für die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Ordnungszahl für $h\nu = 2{,}65 \cdot 10^6$ durchgeführt. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist in beiden Fällen sehr befriedigend und man muß daraus den Schluß ziehen, daß die drei wesentlichen Absorptionserscheinungen, nämlich der Comptoneffekt, der Photoeffekt und die Paarbildung, genügen, um die Absorptionsverhältnisse der γ-Strahlen zu beschreiben.

(Eingegangen am 5. Oktober 1935)

[8]) H. Bethe, Proc. Roy. Soc. **150** (1935), 129.
[9]) W. Franz, Zeitschr. f. Phys. **95** (1935), 652.

Über die Abweichung der elektrischen Ladungsverteilung von der Kugelsymmetrie bei einigen Atomkernen

Von H. Schüler, Potsdam

Inhalt: Auch bei den Elementen Cu, Hg und Bi ist eine Unsymmetrie der Ladungsverteilung der Atomkerne vorhanden. Ihre Werte sind für die einzelnen Atomkerne angegeben; einige weitere Betrachtungen sind daran geknüpft.

Der Vortrag soll im wesentlichen auf die Resultate hinweisen, die nach Abschluß der Untersuchungen über Europium und Cassiopeium im hiesigen Laboratorium unter der Mitwirkung der Herren Schmidt, Gollnow und Korsching erhalten worden sind. Es handelt sich um die Kerne

$$^{63}_{29}\mathrm{Cu},\ ^{65}_{29}\mathrm{Cu},\ ^{201}_{80}\mathrm{Hg},\ ^{209}_{83}\mathrm{Bi}.$$

Es zeigte sich, daß auch bei diesen Elementen, wie früher beim Eu und Cp, zur Darstellung der Energien der aus einem Grobstrukturterm entstehenden Hyperfeinstrukturterme der einfache Ansatz

$$E = c_0 + c_1 \cos(i\,j)$$

nicht genügt. (E ist hier und in folgendem die Energie, bezogen auf den tiefsten Hyperfeinstrukturterm des betreffenden Termbildes, c_0 die Energie des Schwerpunktes, i und j sind die Gesamtdrehimpulse von Kern bzw. Elektronenhülle.) Wie bei der Untersuchung über Eu und Cp nachgewiesen wurde, hat die Energie die Form:

$$E = c_0 + c_1 \cos(i\,j) + c_2 \cos^2(i\,j)\,,$$

es tritt also zu dem obigen Ausdruck ein Glied $c_2 \cdot \cos^2(i\,j)$ hinzu.

Bekanntlich bedeutet das Glied $c_1 \cdot \cos(i\,j)$ die Energie des magnetischen Kerndipols im magnetischen Felde der Elektronenhülle. Das neue Glied kommt daher, daß die elektrische Ladungsverteilung des Kerns nicht kugelsymmetrisch ist und rührt von der elektrostatischen Energie eines solchen Kernes im elektrischen Feld der Elektronenhülle her. Wenn die Elektronen kugelsymmetrisch verteilt sind, das von ihnen am Orte des Kerns erzeugte Feld also auch, so ist anschaulich klar, daß die elektrostatische Energie eines unsymmetrischen Kerns in allen Lagen relativ zum Elektronengebäude die gleiche ist. Die elektrostatische Energie ist also für alle Hyperfeinstrukturniveaus dieselbe, d. h. in diesem Fall ist der Koeffizient des $\cos^2$-Gliedes Null, wir erhalten keine Abweichung von der Landéschen Intervallregel. Wenn andererseits die Elektronenverteilung nicht kugelsymmetrisch ist, das von den Elektronen am Orte des Kerns erzeugte Feld also auch nicht, so muß die elektrostatische Energie vom Winkel zwischen i und j abhängen. Eine nähere Untersuchung zeigt, daß diese Abhängigkeit die oben angegebene Form hat. Ganz analog wie die Konstante c_1 das Produkt aus magnetischem Kernmoment und dem von den Elektronen am Orte des Kerns erzeugten Magnetfelde ist, stellt die Konstante c_2 das Produkt aus der elektrischen Unsymmetrie des Kerns und der Unsymmetrie des elektrischen Feldes, das die Elektronen am Orte des Kerns erzeugen, dar.

Die genaue quantenmechanische Form des Gliedes $c_2 \cos^2(i\,j)$ ist von Casimir[1]) angegeben worden, sie lautet:

$$\left\{eQ^2(3\cos^2\Theta - 1)_{m_i = i}\right\} \cdot \left\{-e \cdot \frac{1}{r^3}(3\cos^2 d - 1)_{m_j = j}\right\} \cdot \frac{1}{i(2i-1)j(2j-1)} \cdot \left[\frac{3}{8}C(C+1) - \frac{1}{2}i(i+1)j(j+1)\right]$$

mit

$$C\,\delta = f(f+1) - i(i+1) - j(j+1)\,.$$

Der erste Faktor ist ein Mittelwert über die Ladungsdichte des Kerns, wobei ϱ der Abstand eines Volumelementes vom Kernmittelpunkt, Θ der Winkel zwischen ϱ und der z-Achse ist. Er stellt ein Maß für die Unsymmetrie des Kerns dar. Der zweite Faktor ist ein entsprechender Mittelwert über die Elektronendichte, er ist ein Maß für die Abweichung des von den Elektronen am Orte des Kerns erzeugten Feldes von der Kugelsymmetrie. Der Faktor in [ ] ist das quantenmechanische Analogon zum klassischen Ausdruck

$$\tfrac{1}{2}\,i^2 j^2 (3\cos^2(i\,j) - 1)\,,$$

und hängt nur vom Winkel zwischen i und j ab. Als Maß der Unsymmetrie des Kerns verwenden wir im folgenden den Ausdruck

$$q = \varrho^2 (3\cos^2\Theta - 1)_{m_i = i}\,.$$

Besonders wichtig ist dabei das Vorzeichen von q: ein positives q bedeutet, daß die Ladungsverteilung in Richtung der Kernspinachse verlängert ist, ein negatives q, daß die Ladungsverteilung abgeplattet ist. Zur Berechnung von q stellt man nun die gemessenen Hyperfeinstrukturniveaus eines Grobterms in der Form

$$E = a_0 + \tfrac{1}{2}\,a\,C + b\,C(C+1)$$

dar. Dann ist a die übliche Hyperfeinstrukturkonstante, aus der bei bekannter Struktur des Elektronengebäudes das magnetische Kernmoment μ berechnet werden kann. Ganz analog erhält man nun aus b die Kernunsymmetrie q.

Für $^{151}_{63}$Eu, $^{153}_{63}$Eu und $^{175}_{71}$Cp hat Casimir q berechnet[2]). Inzwischen sind weitere Messungen, und zwar an den Kernen $^{63}_{29}$Cu, $^{65}_{29}$Cu, $^{201}_{80}$Hg und $^{209}_{83}$Bi gemacht und deren Unsymmetrie bestimmt worden. In der Tabelle sind alle bisher bestimmten Werte von q angegeben, außerdem die zugehörigen Werte des Kernspins i und des magnetischen Momentes μ.

Tabelle

Kern	i	μ	q
$^{63}_{29}$Cu	$^3/_2$	2,4	$-0{,}3 \cdot 10^{-24}$
$^{65}_{29}$Cu	$^3/_2$	2,6	$-0{,}3$
$^{151}_{63}$Eu	$^5/_2$	—	$+1{,}5$
$^{153}_{63}$Eu	$^5/_2$	—	$+3{,}2$
$^{175}_{71}$Cp	$^7/_2$	1,7	$+6{,}1$
$^{201}_{80}$Hg	$^3/_2$	$-0{,}6$	$+0{,}5$
$^{209}_{83}$Bi	$^9/_2$	3,6	$-0{,}4$

Im zweiten Teil des Vortrags sollen einige Bemerkungen zu den Werten der vorstehenden Tabelle Platz finden. Bei allen angegebenen Kernen außer Hg handelt es sich um solche, die aus einer geraden

[1]) H. Casimir, Physica (1935).

[2]) In den früheren Veröffentlichungen über Eu und Cp [Zeitschr. f. Phys. **94** (1935), 457; **95** (1935), 265] ist irrtümlicherweise angegeben worden, daß diese Kerne abgeplattet seien. Das Vorzeichen von q zeigt jedoch, daß sie einen verlängerten Kern besitzen.

Anzahl Neutronen und einer ungeraden Anzahl von Protonen bestehen. Nun ist aus den Hyperfeinstrukturuntersuchungen bekannt, daß Kerne, die eine gerade Anzahl von Neutronen und Protonen enthalten, kein magnetisches Moment und aller Wahrscheinlichkeit nach auch den Spin 0 haben[3]). Es scheint also so zu sein, daß eine gerade Anzahl von Neutronen oder Protonen sich immer in abgeschlossenen Schalen anordnen. Man könnte danach vermuten, daß in den Atomkernen mit einer ungeraden Zahl von Protonen alle Protonen, bis auf das letzte, sich ebenfalls in abgeschlossenen Schalen anordnen und für den Kernspin und das magnetische Moment nur dieses letzte ungerade Proton verantwortlich ist. Schon bei der Diskussion der magnetischen Momente zeigt sich jedoch, daß diese einfache von Landé herrührende Vorstellung sicher nicht allgemein zutrifft[4]). Dasselbe zeigt sich bei Betrachtung der Vorzeichen von q. Es ist nämlich leicht einzusehen, daß die genannte einfache Vorstellung, daß alle Kernbestandteile, bis auf das ungerade Proton, zu abgeschlossenen Schalen zusammengefaßt sind, immer zu einem negativen Wert von q führt. Die meisten der gefundenen Werte sind jedoch positiv. Des weiteren hat Casimir auf folgendes hingewiesen: in dem Ausdruck $q = \varrho^2 (3\cos^2\Theta - 1)$ hat der zweite Faktor Werte, die zwischen 2 und -1 liegen. Die Annahme, daß die Unsymmetrie von einem Proton herrührt, gibt dann eine untere Grenze für ϱ^2, die z. B. bei $^{175}_{71}$Cp auf $\varrho^2 > 3 \cdot 10^{-24}$ führt. Dann wäre $\varrho > 1{,}7 \cdot 10^{-12}$, d. h. die mittlere Entfernung des ungeraden Protons vom Kernmittelpunkt größer als $1{,}7 \cdot 10^{-12}$ cm. Das ist jedoch nicht möglich, da der Kernradius kleiner als 10^{-12} cm ist und das Proton nur dann beim Kern bleibt, wenn der Hauptteil seiner Eigenfunktion im Kerninnern liegt.

Wir müssen also annehmen, daß mindestens bei einigen der angeführten Kerne mehrere Teilchen bei dem Zustandekommen der Ladungsunsymmetrie beteiligt sind. Für alle Elemente mit positivem q ist außerdem sicher, daß hier das einfache Landésche Modell nicht zutrifft. Bei Cu und Bi legen jedoch Größe und Vorzeichen von q es nahe, Kernspin, magnetisches Moment und Unsymmetrie durch das ungerade Proton allein zu erklären. Für die nähere Diskussion, auch in bezug auf die sich daraus ergebenden Folgerungen für das magnetische Moment des Protons, sei auf eine demnächst erscheinende Arbeit in der Zeitschrift für Physik hingewiesen. Dort soll ebenfalls ausführlicher über die Bestimmungen der angegebenen Werte von q berichtet werden.

(Eingegangen am 16. Oktober 1935)

[3]) H. Schüler u. H. Brück, Zeitschr. f. Phys. **56** (1929), 291.

[4]) H. Kallmann u. H. Schüler, Zeitschr. f. Phys. **88** (1934), 210.

III. Vorträge aus verschiedenen physikalischen Gebieten

1. Zusammenfassende Vorträge

Über die Dimensionen der elektromagnetischen Größen

Von A. Sommerfeld, München

Indem ich die heikle Frage der elektromagnetischen Einheiten dem A.E.F. und der E.J.C. überlasse, will ich mich hier auf die Frage nach den Dimensionen der elektromagnetischen Größen beschränken. Sie hängt nicht von der Wahl, sondern nur von der Zahl der Grundeinheiten ab. Ich werde mit vielen anderen die Zahl 4 befürworten. Die orthodoxe Zahl 3, die den sog. absoluten Maßsystemen zugrunde liegt, konnte solange verbindlich scheinen, als man hoffen konnte, die Elektrizität auf Mechanik zurückzuführen. Diese Zeit ist vorüber. Man tut den elektromagnetischen Größen Gewalt an, wenn man sie in das Prokrustesbett der 3 Einheiten hineinzwängt. Dagegen befinden sie sich in dem System der 4 Einheiten ganz bequem, wie ich zeigen möchte.

Ich fühle mich selbst in der Einheitsfrage einigermaßen schuldig: Bei der Redaktion von Bd. V der mathematischen Enzyklopädie hatte ich mit H. A. Lorentz ein besonderes System von 3 Einheiten verabredet, welches durch die Autorität des Lorentzschen Namens als „Lorentzsche Einheiten" in der theoretischen Physik vorherrschend geworden ist. Nachdem ich dieses System 30 Jahre lang in meinen Vorlesungen und Arbeiten propagiert habe, bin ich erst in meiner letzten Vorlesung über Elektrodynamik zu dem allgemeinen System der 4 Einheiten übergegangen.

Wir werden im folgenden als vierte Einheit die elektrische Ladung benutzen und die vier Einheiten beispielsweise nennen

$$\text{cm, g, sec, Ldg.} \qquad (1)$$

Die Einheit der Ladung kann die Elementarladung des Elektrons sein, oder ein Coulomb, oder sie kann aus praktischen Gründen von der Einheit des Widerstandes abgeleitet werden nach der Gleichung

$$\text{Ldg}^2 = \frac{\text{Watt} \cdot \text{sec}^2}{\text{Widerst.}}. \qquad (2)$$

Ich habe auch gar nichts dagegen, wenn man die mechanischen CGS-Einheiten nach G. Giorgi ersetzt durch

M, K, S (Meter, Kilogramm-Masse, Sekunde). (3)

was sich u. a. durch den Fortfall der Zehnerpotenzen bei Joule und Watt empfiehlt. Z. B. würde Gl. (2) im Giorgischen System zu der von Hn. Giorgi als vierte Einheit empfohlenen Einheit des Widerstandes die zugehörige Einheit der Ladung in konsequenter Weise (ohne Zahlenfaktor) definieren. Übrigens wird im folgenden statt der Masseneinheit g meist die Krafteinheit dyn auftreten, die nicht nur in der Technik, sondern auch in der Elektrodynamik bequemer ist als die Masseneinheit. Man könnte also in unserem Schema der 4 Einheiten g ersetzen durch dyn oder auch durch g-Gewicht. Aber wir brauchen das alles nicht zu entscheiden, da es zum Thema der Einheiten und nicht zu dem der Dimensionen gehört.

Niemand wird leugnen, daß die elektrische Feldstärke die Dimension Kraft/Ldg und die Verschiebungs- oder „Erregungsgröße" D die Dimension Ldg/Fläche hat; also in unserem System (1)

$$E = \frac{\text{dyn}}{\text{Ldg}}, \qquad D = \frac{\text{Ldg}}{\text{cm}^2}. \tag{4}$$

Letzteres folgt z. B. aus der an der Spitze der Maxwellschen Theorie stehenden Definition

$$e = \oint D_n \, d\sigma .$$

Für den Strom J und den spezifischen Strom j hat man ersichtlich

$$J = \frac{\text{Ldg}}{\text{sec}}, \qquad j = \frac{\text{Ldg}}{\text{cm}^2 \, \text{sec}}. \tag{4a}$$

Wegen (4) wird die Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = D/E$ eine benannte Zahl von der Dimension

$$\varepsilon = \frac{\text{Ldg}^2}{\text{erg cm}}. \tag{5}$$

Man darf also auch im Vakuum nicht setzen $D = E$, $\varepsilon = 1$, wie es im Lorentzschen System geschah. Wenn nicht alle Zeichen trügen, wird man vielmehr in der Zukunfts-Elektrodynamik für starke Felder grundsätzlich zwischen D und E (auch im Vakuum) unterscheiden müssen und wird die Verallgemeinerung der Maxwellschen zu einer Hyper-Maxwellschen Theorie gerade darin zu suchen haben, daß D und E in einen nichtlinearen funktionellen Zusammenhang gebracht werden. Man vergleiche dazu eine ältere fundamentale Arbeit von Mie und deren Ausführung in der neuen Bornschen Theorie des Elektrons, sowie die von Euler und Kockel aus der Diractheorie gezogenen Folgerungen.

Man benutzt die Dimensionen im CGS-System häufig zur Kontrolle für die Richtigkeit elektrodynamischer Beziehungen. Diese Kontrolle läßt sich in unseren vier Einheiten natürlich viel vollständiger durchführen, als in den üblichen drei Einheiten. Als Beispiel betrachten wir die Dimension der spezifischen Leitfähigkeit σ. Aus der Bedeutung des Widerstandes zusammen mit Gl. (2) folgt:

$$\sigma = \frac{1}{\text{cm} \cdot \text{Widerst.}} = \frac{\text{Ldg}^2}{\text{dyn}} \, \frac{\text{cm}^{-2}}{\text{sec}}. \tag{6}$$

Der Nenner im letzten Gliede hat die Dimension einer Bewegungsgröße. Im Zähler werden wir den Faktor cm^{-2} zu deuten haben als Anzahl n der Leitungselektronen in der Raumeinheit (Dimension cm^{-3}) mal einer Länge l (freie Weglänge der Elektronen). Unsere Dimensionsformel zeichnet also direkt die elektronentheoretische Erklärung von σ vor:

$$\sigma = \frac{e^2 \, n \, l}{m \, v}.$$

Die in vier Einheiten geschriebene Dimensionsformel sagt also viel mehr aus, als die in drei Einheiten geschriebene. Z. B. hat man im Lorentzschen System

$$\sigma = \text{sec}^{-1}, \tag{7}$$

eine Formel, die im Gegensatz zu (6) gar nichts aussagt und die durch zu spezielle Wahl der Einheiten entstellt ist.

Wir kommen zu den magnetischen Größen. Ihre Dimensionen entnehmen wir aus den in der einfachsten und naturgemäßesten Form geschriebenen Maxwellschen Gleichungen:

$$\dot{\vec{B}} = -\operatorname{rot} \vec{E}, \qquad j + \dot{\vec{D}} = \operatorname{rot} \vec{H}. \tag{8}$$

Wir schließen daraus wegen (4)

$$B = \frac{\text{dyn}}{\text{Ldg}} \, \frac{\text{sec}}{\text{cm}}, \qquad H = \frac{\text{Ldg}}{\text{cm}^2} \, \frac{\text{cm}}{\text{sec}}. \tag{9}$$

B hat also denselben dimensionellen Charakter wie die Feldstärke E (bis auf eine reziproke Geschwindigkeit), H denselben Charakter wie die Verschiebung D (bis auf eine Geschwindigkeit). B und E sind Intensitätsgrößen (Kraftgrößen), H und D Quantitätsgrößen (Mengen). Es ist sehr ungeschickt, daß man H die magnetische Feldstärke nennt. Diese Bezeichnung käme vielmehr B zu; in der Tat nennt Mie in seinem vorzüglichen Handbuchartikel von 1932 B „magnetische Feldintensität", H „magnetische Erregung". Auch die elektrotechnische Bezeichnung „Ampere-Windungszahl pro cm" für H ist nach (9) besser als die Bezeichnung Feldstärke. Aus der Relativitätstheorie weiß man längst, daß B und E zusammen einen Sechservektor bilden, den „Sechservektor · Feldintensität" $(c\,B, -i\,E)$, ebenso H und D zusammen den „Sechservektor Feldquantität" $\left(\frac{1}{c} H, -i\,D\right)$.

Es ist auch ungeschickt, daß man die Beziehung zwischen B und H in der Form schreibt

$$B = \mu \, H. \tag{10}$$

Angemessener wäre wegen der elektrischen Analogie die Schreibweise

$$H = \mu' B$$

(μ' = reziproke Permeabilität). Aus (9) und (10) folgt als Dimension der Permeabilität

$$\mu = \frac{\text{erg cm}}{\text{Ldg}^2} \frac{\text{sec}^2}{\text{cm}^2}. \tag{11}$$

Durch Vergleich mit (5) schließt man daraus in bekannter Weise

$$\left.\begin{aligned} &\frac{1}{\sqrt{\varepsilon\mu}} = \frac{\text{cm}}{\text{sec}} \quad (\text{im Vakuum} = c), \\ &\sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}} = \frac{\text{Watt sec}^2}{\text{Ldg}^2} = \text{Widerstand}, [\text{vgl. (2)}]. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Ebenso wie aus der kinematischen Größe $\sqrt{\varepsilon\mu}$ fällt die Ladungseinheit aus den energetischen Größen heraus. Man berechne z. B. aus (4), (9) und (5):

Energiedichte:

$$ED = BH = \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2} = \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3},$$

Spezif. Energiefluß:

$$EH = \frac{\text{dyn}}{\text{cm sec}} = \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2 \text{sec}},$$

Spezif. Joulesche Wärme:

$$Ej = \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2 \text{sec}} = \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3 \text{sec}}.$$

Unser System von 4 Einheiten reduziert sich also bei den eigentlich mechanischen Größen von selbst auf das CGS-System der 3 Einheiten. Bei den eigentlich elektromagnetischen Größen dagegen bildet die vierte Einheit einen wesentlichen Bestandteil ihres dimensionellen Charakters. Selbstverständlich muß nun der Lorentzsche Ansatz für die Kraft auf eine bewegte Ladung heißen

$$F = e\left(\vec{E} + \left[\frac{\vec{v}}{c}\vec{B}\right]\right),$$

(beide Glieder rechts sind Dynen), während dieselbe Formel mit H statt B ein dimensionelles Monstrum wäre. Ebenso ist die Kraft auf die Raumeinheit eines durchströmten Leiters im Magnetfelde

$$\left[\vec{j}\vec{B}\right], \text{ nicht etwa } \left[\vec{j}\vec{H}\right],$$

wie man des öfteren liest und lehrt.

Im nächsten Punkte werde ich vielleicht auf Widerspruch stoßen. Es handelt sich um die magnetische Polstärke, sagen wir p, also um die Menge des in einem Pol konzentriert gedachten Magnetismus. Wir werden der elektrischen Definition in Gl. (4) $eE = \text{dyn}$ als magnetisches Analogon nach dem bei (9) Gesagten an die Seite stellen:

$$pB = \text{dyn}. \tag{13}$$

Das gibt nach (9)

$$p = \text{Ldg}\,\frac{\text{cm}}{\text{sec}}, \tag{14}$$

was elektronentheoretisch sinngemäß ist. Denn (14) weist ersichtlich auf die umlaufende Ladung der Ampereschen Molekularströme hin. Daraus folgt für das magnetische Moment

$$p \cdot \text{Länge} = \frac{\text{Ldg}}{\text{sec}}\,\text{cm}^2 = \text{Strom} \cdot \text{Fläche}. \tag{15}$$

Auch dies ist sinngemäß — man denke an die Grundlage des elektromagnetischen Maßsystems. Indem man (15) auf die Volumeinheit bezieht, also mit cm^3 dividiert, erhält man die Magnetisierung

$$M = \frac{\text{Ldg}}{\text{cm sec}}, \tag{16}$$

also dieselbe Dimension wie für H in (9). Die Magnetisierung ist eine Quantitätsgröße, keine Intensitätsgröße. Sie muß es sein, wenn anders sie den Anteil des molekularen Magnetikums bei der Felderzeugung, in Superposition zu dem Vakuumsanteil H, angeben soll. In der Tat können wir jetzt die schematische Beziehung (12) vertiefen zu

$$B = \mu_0 (H + M). \tag{17}$$

B wird in Gauss, H und M in Örsted gemessen. Die Wahl dieser Benennungen scheint historisch gerechtfertigt. Denn Gauss hat die Kraftwirkungen des magnetischen Feldes systematisch gemessen, Örsted zuerst die Existenz einer magnetischen Erregung in der Umgebung eines Stromkreises qualitativ entdeckt. Natürlich darf der Faktor μ_0 = Permeabilität des Vakuums in (17) nicht fehlen; er bedeutet die dimensionelle Umrechnung von Örsted auf Gauss.

Das Coulombsche Gesetz lautet nun im elektrischen und magnetischen Falle mit F = mechanische Kraft zwischen zwei Ladungen $e_1\, e_2$ bzw. zwischen zwei Polstärken $p_1\, p_2$:

$$F = \frac{e_1 e_2}{4\pi\varepsilon r^2} \quad \text{bzw.} \quad F = \frac{p_1 p_2 \mu}{4\pi r^2}. \tag{18}$$

Daß wir den Faktor 4π hinzugefügt haben, ist natürlich dimensionell gleichgültig und geschah nur im Interesse der unmittelbar folgenden Betrachtung. Wichtig dagegen ist der Faktor ε im Nenner der ersten und der Faktor μ im Zähler der zweiten Gl. (18). (NB. Bei unserer Definition von p!) Ohne diese Faktoren wären die Gl. (18) dimensionell verkehrt. Ebenso muß man in den Ausdruck des Biot-Savartschen Gesetzes den Faktor μ und zwar im Zähler, aufnehmen.

Die folgenden einfachsten mathematischen Beziehungen dürften für den Kenner der Feldtheorie auch ohne nähere Erläuterung überzeugend sein:

Elektrostatik	Magnetostatik
$\operatorname{rot}\vec{E}=0$, $\vec{E}=-\operatorname{grad}\varphi$	$\operatorname{rot}\vec{H}=0$, $\vec{H}=-\operatorname{grad}\psi$
Dichte, wahre und freie	(wahre magnet. Dichte = 0!)
$\operatorname{div}\vec{D}=\varrho$, $\operatorname{div}\vec{E}=\frac{\varrho}{\varepsilon}$	$\operatorname{div}\vec{B}=0$, $\operatorname{div}\vec{H}=\sigma$
Poissonsche Gleichung und ihre Integration	
$\Delta\varphi=-\frac{\varrho}{\varepsilon}$, $4\pi\varphi=\int\frac{\varrho}{\varepsilon r}d\tau$	$\Delta\psi=-\delta$, $4\pi\psi=\int\frac{\sigma}{r}d\tau$
Punktladung $e_1=\int\varrho\,d\tau$	Polstärke $p_1=\int\sigma\,d\tau$
$\varphi=\frac{e_1}{4\pi\varepsilon r}$, $E=\frac{e_1}{4\pi\varepsilon r^2}$	$\psi=\frac{p_1}{4\pi r}$, $H=\frac{p_1}{4\pi r^2}$
Mechanische Kraft auf Ladung e_2 bzw. auf Pol p_2	
$F=e_2E=\frac{e_1e_2}{4\pi\varepsilon r^2}$	$F=p_2B=p_2\mu H=\frac{p_1p_2\mu}{4\pi r^2}$

Maxwell selbst zieht vorübergehend, in art 623 seines Lehrbuchs, den Gebrauch von 4 Einheiten in Erwägung, um sie allerdings in art 625 wieder zu verlassen. Als vierte Einheit benutzt er teils die Ladung e, teils die Polstärke p. Er postuliert aber statt unserer Gl. (13) die Beziehung $p\,H=$ dyn, offenbar verführt durch die Benennung $H=$ Feldstärke. („Hier irrt Maxwell.") Dadurch verfehlt er die sinnvollen Dimensionen (14) bis (17).

Mie bevorzugt in seinem Handbuchartikel unsere Dimensionierung der Polstärke, läßt aber auch die „Polstärke als Kraftfluß" zu, die zu definieren wäre durch[1])

$$\bar{p}=\int B_n\,d\sigma\,. \tag{19}$$

Hier ist aber nicht über eine den Pol umschließende Fläche zu integrieren (dann wäre ja $\bar{p}=0$ wegen $\operatorname{div}B=0$), sondern z. B. beim Stabmagneten nur über die äußere Begrenzung des in der Mitte halbierten Stabes, mit Ausschluß des Stabquerschnitts. Diese Definition legt auch R. W. Pohl seinem System der Einheiten zugrunde.

Man erkennt leicht, daß bis auf einen (bei großer Permeabilität des Magneten) kleinen Fehler

$$\bar{p}=\mu\,p \tag{20}$$

wird, wo μ die Permeabilität der Umgebung des Magneten ist. Der Unterschied zwischen beiden Definitionen ist also analog dem Unterschied von wahrer und freier Ladung. Man bemerkt, daß bei der Einführung von $\bar{p}$ an Stelle von p der formale Unterschied zwischen magnetischem und elektrischem Coulombgesetz fortfällt. Dann tritt nämlich in der zweiten Gl. (18), mit $\bar{p}$ statt p geschrieben, der Faktor μ in den Nenner, ebenso wie in der ersten Gl. (18) der Faktor ε.

Nachdem wir die Ladung zum Range einer unabhängigen Einheit erhoben haben, braucht sie es sich nicht mehr gefallen zu lassen, zu sich selbst im Verhältnis e stehen zu sollen. Zweifellos ist diese Aussage, mit der wir Generationen von Studenten erschreckt haben, mindestens sehr undidaktisch. Selbstverständlich verliert von unserem Standpunkt der Kohlrausch-Webersche Versuch über $c_{\text{stat.}}:c_{\text{magn.}}$ nichts von seiner Bedeutung; er mißt aber jetzt $\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}$.

Wir können nicht unterlassen, hierzu ein aufschlußreiches Beispiel von J. Wallot[2]) zu zitieren; gleichzeitig wollen wir bei der Gelegenheit um Entschuldigung bitten, daß wir so viele andere Zitate zu den hier berührten Fragen unterlassen haben. Wallot denkt sich, „es sei jemand auf den Gedanken gekommen, die mechanischen Vorgänge nur durch zwei unabhängige Einheiten darzustellen". Er entledigt sich daher — ebenso willkürlich, wie man es bei den absoluten Systemen macht — der Einheit der Masse, und zwar einmal dadurch, daß er die Dichte δ, und einmal dadurch, daß er den Elastizitätsmodul E dimensionslos und für einen Normalstoff, sagen wir Kupfer, gleich 1 setzt. Auf diese Weise kann er die Masse eines Kupferstabes in zwei „absoluten" Einheiten durch eine Volummessung und durch einen Dehnungsversuch bestimmen. Dividiert er aber nun die durch die Volummessung gefundene Masse (so und so viele cm^3) durch die elastisch bestimmte Masse (so und so viele cm sec^2), so erhält er — vielleicht zu seiner Überraschung — das Quadrat der Fortpflanzungsgeschwindigkeit elastischer Wellen im Kupfer". Die Analogie zu den Verhältnissen der Elektrodynamik ist schlagend und bedarf keiner Erläuterung.

Allerdings müssen wir nun manche uns lieb gewordene Gewohnheiten fallen lassen. Die Selbstinduktion hat nicht mehr die Dimension einer Länge (ein Henry ist nicht mehr ein Erdquadrant), sondern es wird wegen der energetischen Bedeutung von $LJ^2/2$:

$$L=\frac{\text{erg sec}^2}{\text{Ldg}^2}\,.$$

Entsprechend die reziproke Kapazität:

$$\frac{1}{K}=\frac{\text{erg}}{\text{Ldg}^2}\,.$$

also nicht mehr gleich cm^{-1}, wie im elektrostatischen System.

Auch die fundamentalen Größen der Atomphysik müssen daran glauben, sich in ein dimensionell unanstößiges Gewand zu kleiden. Wenn wir in ihre Darstellung, gleichzeitig mit der erforderlichen Dielektrizitätskonstante ε_0 des Vakuums, den zwar belanglosen, aber rationellen Faktor 4π aufnehmen,

[1]) Vgl. den Zusatz am Schluß.

[2]) J. Wallot, Elektrotechn. Zeitschr. **43** (1922), Heft 44. In Ziffer 28 des Aufsatzes „Die physikalischen und technischen Einheiten."

so erhalten wir für den Radius des Wasserstoffatoms nicht mehr

$$\frac{\hbar^2}{m e^2}, \quad \text{sondern} \quad \frac{4\pi \varepsilon_0 \hbar^2}{m e^2},$$

für den Elektronenradius nicht mehr

$$\frac{e^2}{m c^2}, \quad \text{sondern} \quad \frac{e^2}{4\pi \varepsilon_0 m c^2}$$

und, was mir besonders schmerzlich ist, für die Feinstrukturkonstante nicht mehr

$$\frac{e^2}{\hbar c}, \quad \text{sondern} \quad \frac{e^2}{4\pi \varepsilon_0 \hbar c}.$$

Es wird also wohl nichts übrig bleiben, als beim Elektron irgendeine Abkürzung

$$(e^2)' = \frac{e^2}{4\pi \varepsilon_0}$$

einzuführen, um die atomphysikalischen Rechnungen nicht mit einem Dauerfaktor $4\pi\varepsilon_0$ zu belasten. Wir können das hier und auf anderen Gebieten ohne Bedenken tun, wenn wir uns über die prinzipielle Seite der Dimensionsfragen klar geworden sind. Nur zu dieser prinzipiellen Klarheit wollten die vorstehenden, im Grunde wenig Neues bietenden Ausführungen beitragen.

Zusatz: Die genauere Durchführung beim Stabmagneten ergibt folgendes: Es sei wie im Text $d\sigma$ ein Element der äußeren Begrenzung des halbierten Stabes, dq ein Element des Querschnittes. Dann folgt aus $\operatorname{div} B = 0$

$$\int B_n \, d\sigma = -\int B_n \, dq = -\int \bar{\mu} H_n \, dq, \qquad \text{(a)}$$

wo $\bar{\mu}$ die Permeabilität des Magnetikums. In jedem äußeren Punkte von $d\sigma$ ist B_n gleich μH_n, wo μ die Permeabilität der Umgebung. Also

$$\int B_n d\sigma = \mu \int H_n d\sigma = \mu \left(\oint H_n d\sigma - \int H_n \, dq \right). \qquad \text{(b)}$$

Hier haben wir $\int d\sigma$ zu einem geschlossenen Integral $\oint d\sigma$ ergänzt und dafür das Integral über den Querschnitt abgezogen. Nun ist

$$\oint H_n \, d\sigma = \int \operatorname{div} H \, d\tau = \int \sigma \, d\tau = p, \qquad \text{(c)}$$

wo p die Quellensumme, d. h. die gesamte Polstärke in und auf unserer Stabhälfte ist. Einsetzen in (b) liefert mit der Definition (19) von $\bar{p}$

$$\bar{p} = \mu p - \int \mu H_n \, dq. \qquad \text{(d)}$$

Unter der Annahme $\bar{\mu} \gg \mu$ ist aber das Zusatzglied rechts in (d) $\ll$ das letzte Glied von (a), also auch $\ll \bar{p}$. Wir können es daher vernachlässigen und erhalten Gl. (20) des Textes, allerdings nur in Näherung für $\bar{\mu} \gg \mu$.

Der letztere Umstand sowie die im allgemeinen willkürliche, nur beim Stabmagneten einigermaßen plausible Definition des Integrationsgebietes $d\sigma$ scheint zu zeigen, daß (19) keine geeignete theoretische Grundlage für eine allgemeine Definition der Polstärke bildet.

Allerdings ist p von der Umgebung des Magneten abhängig, während $\bar{p}$, wenigstens in Annäherung, eine innere Eigenschaft des Magneten darstellt. In der Tat: Aus (a) folgt, wenn wir Gl. (17) benutzen und einen Fehler derselben Größe wie oben zulassen

$$\bar{p} = -\mu_0 \int M \, dq.$$

Da nun die Magnetisierung M eine molekulare Funktion des magnetischen Materials ist, kann man auch $\bar{p}$ als innere, von der Umgebung unabhängige Größe ansehen. Infolgedessen bleibt $\bar{p}$, wenn wir den Stab in zwei verschiedene Umgebungen von den Permeabilitäten μ_1 und μ_2 bringen, angenähert ungeändert. Aus (20) folgt dann aber

$$\bar{p} = \mu_1 p_1 = \mu_2 p_2.$$

p_1 und p_2 sind also verschieden. Das scheint praktisch unbequem, entspricht aber durchaus der Vorstellung des freien (scheinbaren) Magnetismus, während es einen wahren Magnetismus, den $\bar{p}$ darstellen soll, streng genommen nicht gibt.

Zusammenfassung

Die elektromagnetischen Größen sollten nicht in den 3 Einheiten des CGS-Systems geschrieben werden, sondern in 4 Einheiten, wobei als vierte Einheit die Ladung empfohlen wird (aus praktischen Gründen statt ihrer der Widerstand). Spezielle Ausführungen über Dimension und Definition der Polstärke eines Stabmagneten..

(Eingegangen am 27. September 1935)

Diskussionsbemerkungen

R. W. Pohl, Göttingen: Meine Sympathie steht durchaus auf Seiten des Vorschlages von Giorgi. Dieser Vorschlag macht das Produkt Volt · Ampere · Sekunde in den Grenzen der heutigen Meßgenauigkeit = 1 Großdynmeter oder 10^7 Dyncm. Diese Form der Energiegleichung also ohne den heutigen Zahlenfaktor 1,00043 auf der rechten Seite, ist offensichtlich für die Praxis vorteilhaft. Hingegen halte ich es für unerwünscht, außer dem Produkt Volt·Ampere auch noch das Verhältnis Volt/Ampere, also das Ohm, zu ändern. Bei Giorgis Vorschlag behält die Induktionskonstante μ_0 ihren heutigen Zahlenwert $1{,}25598 \cdot 10^{-6}$ Voltsekunde/Amperemeter. Infolgedessen bleibt die Eichung aller Normalien für Widerstand, Selbstinduktion und Kapazität ungeändert und den Laboratorien werden die Kosten für Neuanschaffungen oder Umeichungen erspart. Wir hören

durch Herrn Kollegen Wallot, daß manche Mitglieder der meßtechnischen Zentralinstitute es für zweckmäßiger halten, das Verhältnis Volt/Ampere in Zukunft nicht durch eine Quecksilbersäule vereinbarter Abmessungen zu reproduzieren, sondern durch Ausmessung der Selbstinduktion einer Spule von geometrisch bekannten Dimensionen. Man würde mit dieser Definition unser heutiges internationales Ohm reproduzieren, wenn man vereinbarungsgemäß den heute gültigen Wert der Induktionskonstanten zugrunde legt. Diejenigen Physiker, die für die Änderung des Ohms eintreten, wollen μ_0 durch willkürliche Vereinbarung $= 0{,}4\pi$ setzen. Ich vermag aber mit bestem Willen die Zahl $0{,}4\pi = 1{,}25674$ nicht ästhetisch befriedigender zu finden als die heute gültige Zahl 1,25598. Es würde doch im Ernst auch kein Mensch daran denken, die Länge des Meters oder der Sekunde zu ändern, nur um des ästhetischen Genusses halber, daß man so die Lichtgeschwindigkeit genau $= 3 \cdot 10^8$ m/sec. machen könnte. Das Ohm der Zahl $0{,}4\pi$ zuliebe zu ändern, scheint mir heute doppelt verfehlt, wo jetzt ein so maßgebender Vertreter der theoretischen Physik, wie Arnold Sommerfeld, sich dafür einsetzt, das CGS-System in der Elektrizitätslehre entgültig aufzugeben und die Dimensionsformeln durch Einbeziehung einer elektrischen Grundgröße „sinnvoll zu gestalten". Nachdem wir soeben alle mit Genugtuung vernommen haben, „daß die Formulierung $e = q^{1/2}\,\mathrm{cm}^{3/2}\,\mathrm{sec}^{-1}$ nichts mit der Natur der elektrischen Ladung zu tun hat, sondern nur eine unschöne Folgerung willkürlicher Festsetzungen ist", sollte es die messende Physik wirklich nicht nötig haben, die Nachteile einer Ohmänderung in den Kauf zu nehmen, um die Erinnerung an den Faktor 4π wach zu halten.

Kurz zusammengefaßt, würde ich es sehr begrüßen, wenn die deutschen Vertreter bei den internationalen Verhandlungen sich dem Vorschlag von Giorgi anschließen, um uns die gänzlich überflüssige Änderung des Ohms zu ersparen.

(Eingegangen am 25. Oktober 1935)

F. Emde, Stuttgart: Der dafür zuständige internationale Ausschuß hat 1933 beschlossen, daß die elektrischen Einheiten geändert werden sollen. Und zwar soll erstens ihre Größe geändert werden, zweitens ihre Verkörperung (Quecksilbersäule und Silberniederschlag sollen nicht mehr Urmaße sein). Hier soll nur von der Änderung der Größe gesprochen werden. Man kann bezweifeln, ob es vorteilhaft ist, die Einheiten zu ändern. Aber die Änderung wird sich nicht mehr verhindern lassen. Die Entscheidung schwankt nur noch zwischen zwei Möglichkeiten:

a) Das Volt und das Ohm werden um 0,4 v. T. verkleinert, das Ampere bleibt (fast) ungeändert.

b) Das Volt und das Ampere werden um 0,2 v. T. verkleinert, das Ohm bleibt ungeändert.

(Zur besseren Übersicht haben wir die Zahlen etwas abgerundet. Die genauen Werte stehen ohnehin nicht fest.)

Bei der ursprünglich beabsichtigten Änderung nach a) nähert man die elektrischen Einheiten den dekadischen Vielfachen der elektromagnetischen CGS-Einheiten mehr als bisher. Die in den Laboratorien vorhandenen Widerstandsnormale werden um ein halbes Promille zu groß. Das neue verkleinerte Ohm hat nur vermeintlich vor dem alten theoretisch etwas voraus; durch keinen Vorteil wird der schwere Nachteil aufgewogen, daß alle vorhandenen Widerstands-, Induktivitäts- und Kapazitätsnormale einen Berichtigungsfaktor erhalten (ungefähr 1,0004). Man erinnere sich des lästigen Überganges vom legalen zum internationalen Ohm (Vergrößerung um 3 v. T.), der ja in Wahrheit auch keinerlei Vorteil gebracht hat.

Bei der von Prof. Giorgi (Rom) vorgeschlagenen Änderung nach b) bleiben die vorhandenen Widerstandsnormale richtig. Dem Westonelement muß eine um 0,2 v. T. größere Voltzahl zugeschrieben werden (1,0185 statt 1,0183). Wegen der Kleinheit dieser Vergrößerung und wegen der Ungenauigkeit der Zeiger- und Spiegelinstrumente schadet das aber praktisch nicht.

Es liegt im Interesse der deutschen Physiker, den Vorschlag nach b) von Giorgi zu unterstützen.

Für die Entscheidung ist es ohne Bedeutung, ob man für die Dimensionen der elektrischen Größen vier oder nur drei Grundeinheiten annehmen will; ebenso, ob man die Gleichungen als Größengleichungen oder als Zahlenwertgleichungen behandeln will. Wer gewöhnt ist, die Induktionskonstante in den Formeln als bestimmte Zahl 4π zu schreiben, wird zum Vorschlag a) neigen. Wer dagegen die Induktionskonstante in den Formeln als Buchstaben zu schreiben pflegt (etwa als Π oder μ_0), wird gegen den Vorschlag b) nichts einzuwenden haben.

(Eingegangen am 29. Oktober 1935)

J. Wallot, Berlin-Charlottenburg: Ich muß leider Herrn Emde in einem Punkt widersprechen. Meines Wissens schwankt die Entscheidung nicht mehr zwischen den beiden Möglichkeiten, die er mit a) und b) bezeichnet hat, sondern die Generalkonferenz für Maß und Gewicht hat 1933 nur das eine beschlossen, die internationalen Einheiten völlig abzuschaffen und die Einheiten Amp, Volt, Watt usw. von einem noch zu bestimmenden Zeitpunkt ab nicht den dezimalen Vielfachen der elektromagnetischen CGS-Einheiten zu nähern, sondern sie als solche dezimale Vielfache geradezu zu definieren. Dieser Entscheidung, die nach allem, was man hört, als eine endgültige anzusehen ist (die

Generalkonferenz wird erst 1939 wieder zusammentreten), sind jahrelange Verhandlungen vorausgegangen; dabei ist von deutscher Seite immer wieder darauf hingewiesen worden, daß die Änderung unnötig sei, keinen irgendwie wesentlichen Vorteil, aber die erheblichen Nachteile mit sich bringe, auf die auch Herr Emde mit Recht aufmerksam macht. Leider sind alle Bemühungen umsonst gewesen, und es kann sich daher nach meiner Meinung für uns nur noch darum handeln, uns mit der vollendeten Tatsache, so gut es eben geht, abzufinden. Ob das alte Quecksilberohm oder das neue, etwa aus den geometrischen Abmessungen einer Spule bestimmte Ohm das bessere ist, hat in der Tat — auch hier gebe ich Herrn Emde recht — mit keiner Theorie etwas zu tun; es ist vielmehr eine rein meßtechnische Frage, über die heute das letzte Wort vielleicht noch nicht gesprochen ist. Auf jeden Fall wird es nötig sein — am besten schon vor der endgültigen Einführung der absoluten Einheiten, also schon von heute ab — beispielsweise Widerstandskästen höchster Genauigkeit nicht mehr in Ohm, sondern nur noch ausdrücklich in „internationalen Ohm" oder „absoluten Ohm" zu eichen. Dadurch werden zwar die lästigen Berichtigungsfaktoren nicht aus der Welt geschafft, aber es wird doch wenigstens Irrtümern und Verwechslungen vorgebeugt, und darauf kommt es vor allem an. Gegen den Giorgischen zusätzlichen Vorschlag, ein körperliches Widerstands- oder Induktivitätsurmaß irgendwo niederzulegen, spricht die Erfahrung der Präzisionsphysiker, daß solche Urmaße eben doch nicht hinreichend unveränderlich sind.

(Eingegangen am 29. Oktober 1935)

2. Einzelvorträge

Die merkwürdig vielfachen Leistungen des klassisch einfachsten elastischen Wasserstoffatoms

Von L. Zehnder, Basel

Inhalt: 1. Folgerungen der klassischen Physik aus dem Prinzip größtmöglicher Einfachheit ihrer tiefsten Grundlagen. 2. Aufbau der Atomkerne und — durch Anlagerung von Ätherhüllen an diese Kerne — der chemischen Atome selbst. 3. Spektrale Leistungen des elastischen Wasserstoffatoms.

1. Folgerungen der klassischen Physik aus dem Prinzip größtmöglicher Einfachheit ihrer tiefsten Grundlagen

In größter Kürze wiederhole ich aus meinen bisherigen Schriften, besonders aus der „Synthese des Stoffs" und der „Äther-Monographie", die auf dem Prinzip größtmöglicher Einfachheit beruhenden tiefsten Grundlagen der klassischen Physik.

Die chemische Analyse aller irdischen Substanzen, die Absplitterung von chemischen Atomen, die Proutsche Hypothese, die Ganzzahligkeit aller Atomgewichte zeigen uns, daß das ganze Weltall aus Wasserstoffatomen aufgebaut ist, aber auch durch Naturvorgänge wieder in Wasserstoffatome aufgesplittert werden kann. Wäre das in Wasserstoffatome aufgelöste Weltall endlicher Masse etwa eine unermeßlich große Gaskugel (oder bei Eigenrotation ein Ellipsoid), so müßte im Mittelpunkt eine gewisse höhere Temperatur, in der äußersten Grenzfläche die Temperatur absolut Null herrschen. Die auf alle Substanz anziehend wirkende Gravitation muß also eine durch den leeren Raum übertragene, eine vollkommene Fernkraft, eine Urkraft sein. Sonst wäre das Weltall seit unendlicher Zeit längst sozusagen zu Nichts in die Unendlichkeit zerflossen. Soll aber der genannte Gaszustand des Weltalls erhalten bleiben, so muß eine zweite Urkraft, eine vollkommene Elastizität der Substanz an sich, als nur vermittelt wirkende abstoßende Nahekraft die zusammenstoßenden Wasserstoffatome immer wieder auseinandertreiben.

Unzählig viele Hypothesen wären nötig, um die Entstehung unseres wunderbaren Kosmos aus einer solchen Wasserstoffgasmasse zu erklären. Die klassische Physik forderte deshalb noch das Dasein des Äthers, dem freilich einander widersprechende Eigenschaften zugeschrieben wurden. Wird aber der Äther analog unserer wägbaren Substanz aufgefaßt, nur scheinbar unwägbar, auch atomistisch aufgebaut, mit Gravitations- und Elastizitätskräften begabt, so verschwinden alle Widersprüche. Eine Ätherkugel als Inbegriff unseres Weltalls müßte auch im Mittelpunkt eine gewisse höhere, in der äußersten Grenzfläche die Temperatur absolut Null haben. Aber in bestevakuierten Räumen wurden nie Temperaturunterschiede des Äthers selbst beobachtet, nur elektrische Spannungsunterschiede. Daraus schließe ich, „die Wärme des Äthers" sei das Wesen der Elektrizität, seine Temperatur entspreche der elektrischen Spannung, eine Äthermenge sei einer Elektrizitätsmenge proportional, das Elektron sei ein Ätherröpfchen oder Ätherwölkchen, je nach seinem Spannungsunterschied gegen seine Ätherumgebung ein Positron oder ein Negatron.

Wir haben also in der Welt eine doppelte Dualität: 2 Ursubstanzen, nämlich wägbare Wasserstoffatome als Uratome 1. Art, scheinbar unwägbare Ätheratome als Uratome 2. Art, in einfachster Annahme beiderlei Uratome kugelförmig; sodann 2 Urkräfte, aus beiden Uratomen und auf sie wirken nämlich 1. die Gravitation als anziehende vollkommene Fernkraft, 2. die Elastizität als abstoßende vollkommene Nahekraft.

Die beiden genannten Weltgaskugeln denken wir uns ineinandergeschoben, das Wasserstoffatom-

gas und das Äthergas gemischt. Für Gasmischungen gilt das Energiegleichverteilungsgesetz, das Äquipartitionsgesetz: Sind die Ätheratome, die alle Körper fast widerstandslos durchdringen, im Durchmesser etwa tausendmal kleiner als die Wasserstoffatome, also etwa milliardenmal leichter, so müssen umgekehrt ihre Eigengeschwindigkeitsquadrate milliardenmal größer, ihre Eigengeschwindigkeiten von der Größenordnung der Geschwindigkeiten des Lichts und der schnellsten Elektronen sein oder sie wohl noch übertreffen. Wahrscheinlich betragen sie 400000 km/Sek. und bedingen so die große Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichts und der elektrischen Wellen, verhalten sich analog wie die Molekular- zu den Schallgeschwindigkeiten in Gasen.

2. Aufbau der Atomkerne und — durch Anlagerung von Ätherhüllen an diese Kerne — der chemischen Atome selbst

Schwebt eine ungeheuer große Wasserstoffatomgaskugel in einer noch größeren Äthergasweltkugel, so besteht in der äußersten Grenzschicht der Wasserstoffkugel schon eine erhebliche Ätherdichte, auch ein entsprechend großer Ätherdruck, der als Urkohäsion die in dieser Schicht zufällig sich berührenden Wasserstoffatome aneinander heftet zu Zweier-, Dreier-, Viereraggregaten von kugeligen Wasserstoffatomen. Fallen solche Kugelaggregate in tiefere Wasserstoffschichten, wo die Eigengeschwindigkeiten der Wasserstoffatome größer, ihre Zusammenstöße heftiger sind, so werden die wenig stabilen Kugelpaare oft wieder getrennt, auch die Dreieraggregate, aber seltener die Viereraggregate als sehr stabile Kugeltetraeder, in denen jede Kugel durch die Urkohäsion an die 3 Nachbarkugeln geheftet ist. Aus solchen Kugeltetraedern und Uratomkugeln bauen sich die Kerne der schwereren chemischen Atome auf. Bei den molekularen Vorgängen wird der Ätherdruck zur Kohäsion, zur Adhäsion, zur Affinität.

Wie bekannt, hat jeder feste Körper in Luft von genügender Dichte eine Lufthaut. Ganz natürlich: die auf ihn stoßende Luftmolekel verharrt kürzeste Zeit an seiner Oberfläche. Ist also nur die Luftdichte groß genug, so stößt schon eine zweite Molekel auf die erste vor ihrer Ablösung, eine dritte auf die zweite usw. bis zu einem gewissen Bereich. Analog erhält der feste Körper in Äther von genügender Dichte eine Ätherhaut, eine Ätherhülle. Das Uratom 1. Art ist nicht das Wasserstoffatom, nur dessen Kern. Gelangt dieser Kern aus der äußersten Schicht der Weltwasserstoffgaskugel in Schichten hinab, wo die Ätherdichte groß genug ist, so erhält er seine Ätherhülle, wird zum chemischen Wasserstoffatom, alle Uratomaggregate werden dort zu chemischen Atomen mit ihren Ätherhüllen.

Mit der Ätherdichte nimmt der Äthergasdruck nach innen zu, besitzt in unserem Weltraum einen gewaltigen Wert, weil er hier im Zustand der reinen Weltgaskugel nach dem Äquipartitionsgesetz sovielmal größer ist als der Wasserstoffgasdruck, wie die Ätheratomzahl größer ist als die Wasserstoffatomzahl. Die Ätheratome sind ja überaus viel kleiner und also zahlreicher als die Wasserstoffatome. Daher ist der Äthergasdruck vielleicht auch sogar milliardenmal größer als z. B. unser Atmosphärendruck. Somit werden die Ätherhüllen vom Äthergas mit enormem Druck auf ihre Atomkerne gepreßt. Die innerste, aus fast unbeweglichen Ätheratomen bestehende Ätherhüllenschicht wird dadurch quasifest und bewirkt die Polarisation des Lichts, auch die elektrische Supraleitung bei tiefsten Temperaturen. Die äußere Schicht der Ätherhülle ist quasiflüssig, zeigt gegen das Äthergas Verdunstung und Verflüssigung von Ätheratomen, analog wie jede Flüssigkeit in Berührung mit ihrem Dampf. Unermeßlich zahlreich und heftig sind die Stöße der Ätheratome des Äthergases gegen die Ätherhüllenoberfläche, sie versetzen namentlich die quasiflüssige Ätherhüllenschicht in heftigste Vibrationsbewegung, auch in der Temperatur absolut Null. Daraus folgt die Planck-Nernstsche Nullpunktsenergie.

3. Spektrale Leistungen des elastischen Wasserstoffatoms

Am enorm vergrößerten Wasserstoffatomkernkugelmodell erkennen wir, daß bei kurzem Anstoß stehende elastische Schwingungen in seiner Oberfläche auftreten: von der Stoßstelle als Pol schreiten Wellen in Parallelkreisen längs aller Meridiane fort, erzeugen die stehenden Schwingungen des Grundtons der Kugeloberfläche. Bei geeigneten Berührungen von Oberflächenpunkten entstehen Obertöne, analog wie sie bei Schwingungen in Saiten von der Länge des halben Kugelumfangs bzw. in Chladnischen Platten erklingen. Nun ist aber der Wasserstoffatomkern mit seiner innersten quasifesten Ätherhüllenschicht gekoppelt. Für zwei parallele elektrisch gekoppelte Schwingungskreise berechnete Riecke als notwendige Schwingungszahlen eine Balmerserie. Im Wasserstoffatomkern haben wir zwei parallele elastisch gekoppelte Schwingungskreise, nämlich alle parallelen Meridianpaare in der Atomkernoberfläche und in der innersten quasifesten Ätherhüllenschicht. Die elektrischen und die elastischen Schwingungsgleichungen sind aber analog gebaut, nur ihre Parameter sind verschieden. Daher kann der Wasserstoffatomkern nicht eine einfache Tonserie geben wie eine Saite oder Chladnische Platte, sondern nur eine Balmerserie. Nun besteht für die Schallgeschwindigkeit kein Zweifel, daß sie in der Uratomsubstanz, im Wasserstoffatomkern erheblich größer ist als z. B.

in Glas und Stahl, als 5000 m/Sek. Auch ist der Wasserstoffatomkern wesentlich kleiner als das kinetisch errechnete ganze Wasserstoffatom. Daher gelangt die Balmerserie des elastisch schwingenden Wasserstoffatomkerns ganz in den Bereich der sichtbaren Lichtschwingungen.

Durch Resonanzwirkungen bleiben die Eigenschwingungen des Wasserstoffatomkerns lange Zeit erhalten, sogar über neue Atomzusammenstöße hinweg, nur durch Strahlung gedämpft. Daher durften Bohr und auch andere dem Elektron ihres Atommodells nur ganz bestimmte Bahnen erlauben. Alle übrigen Schwingungen des Wasserstoffatomkerns verklingen rasch und geben zusammen ein schwaches kontinuierliches Spektrum. Wegen der beständigen Stoßdeformationen des Wasserstoffatomkerns variieren seine Schwingungszahlen in gewissem Bereich, weshalb jede Spektrallinie verbreitert erscheint. In dieser Verbreiterung zeichnen sich die dabei am häufigsten auftretenden Eigenschwingungen als Feinstrukturen der Spektrallinien ab. Wegen der milliarden Zusammenstöße der Wasserstoffatome je Sekunde verhält sich jedes Wasserstoffatom etwa wie ein immer wieder angeschlagenes, in seinen Grund- und Obertönen erklingendes atomares Glöckchen, das einem von Schrödinger als Wellenpaket bezeichneten System entspricht.

Nur bei hohen Temperaturen des Wasserstoffatomgases sehen wir unmittelbar seine Lichtstrahlen. Bis zu gewissen Schwellenwerten lassen sich auch schwächere Strahlen noch experimentell nachweisen. Sie müssen aber schon bei unseren gewöhnlichen Temperaturen auftreten, wenn nur Wasserstoffatome z. B. bei Dissoziationen, bei chemischen Umsetzungen abgestoßen und dabei heftig erschüttert werden. Weil ihre Intensität mit dem Quadrat des Abstandes nach außen abnimmt, wirken solche Strahlen in atomaren, in molekularen Abständen durch Resonanz überaus stark anregend auf andere Wasserstoffatome. An der Jahrhundertwende habe ich auf das Bestehen solcher Strahlen bei niederen Temperaturen und auf ihre Resonanzwirkungen beim Aufbau der Körper, bei der Kristallisation und Assimilation hingewiesen. Vor einem Jahrzehnt wurden sie von A. Gurwitsch bei der mitotischen Zellteilung entdeckt und als mitogenetische Strahlen bezeichnet.

Analog wie die Wasserstoffatomkernoberfläche mit der innersten quasifesten Ätherhüllenschicht ist auch die äußere quasiflüssige Ätherhüllenoberfläche mit dem umgebenden gasförmigen Äther durch denselben gewaltigen Ätherdruck gekoppelt. Durch plötzliche, kurz genug erfolgende Stöße heranstürmender Elektronen (Ätherströpfchen, Ätherwölkchen) entstehen also in der Ätherhüllenoberfläche des Wasserstoffatoms auch gekoppelte Schwingungen einer Balmerserie, nämlich Wellen, die aber nicht mit Schallgeschwindigkeit fortschreiten, wie die Wellen in der Atomkernoberfläche, sondern etwa mit Lichtgeschwindigkeit längs der Ätherhüllenoberfläche, die also in den Bereich der Röntgen- und der γ-Strahlen fallen. Diese γ-Strahlen des Wasserstoffatoms sind wegen ihrer allerkleinsten Wellenlängen die Strahlen größter Durchdringungsfähigkeit. Meines Erachtens entstehen solche Strahlen als sogenannte kosmische Höhenstrahlen bei den überaus schnellen Einstürzen der unzähligen großen und kleinen Meteorite in die obersten Wasserstoffschichten unserer Atmosphäre, wenn nämlich Wasserstoffatome durch kleinste sozusagen im Vakuum plötzlich explodierte Meteoritenteilchen heftig erschüttert werden.

Von den langsamen elastischen Schwingungen der Mechanik gelangen wir in der klassischen Physik über die Schwingungen des Schalls, des Lichts und ihrer Infra- und Ultragebiete bis zu den Schwingungen der Röntgen- und γ-Strahlen in fortlaufender Reihe. Die elektromagnetische Lichttheorie ist also eine Verlegenheitstheorie, erfunden von Maxwell, als man noch nicht imstande war, die Polarisation des Lichts, die Balmerspektralserien und anderes einwandfrei zu deuten. — Alle genannten Leistungen des Wasserstoffatoms finden wir mit entsprechenden Verschiebungen bei allen chemischen Atomen, bei allen Körpern des Weltalls, weil ja das Weltall aus Wasserstoffatomen aufgebaut ist.

Zusammenfassung

Aus dem Prinzip größtmöglicher Einfachheit werden die tiefsten Grundlagen des Atomaufbaus abgeleitet. Es wird gezeigt, welch große Mannigfaltigkeit der Leistungen des klassisch einfachsten elastischen Wasserstoffatoms aus diesem seinen Aufbau erschlossen wird.

(Eingegangen am 18. September 1935)

Neue Untersuchungen von Linien des Heliums und Wasserstoffs mit gekreuztem elektrischem und magnetischem Feld

Von W. Steubing, Breslau

Inhalt: Fortsetzung früherer Arbeiten über die Verbindung von Starkeffekt und Zeemaneffekt an Helium und Wasserstoff.

Bei meinen ersten Untersuchungen am Heliumspektrum, über die an anderer Stelle schon berichtet worden ist, hatte sich hinsichtlich der Linienzerlegungen etwa folgendes Bild ergeben: Solche Linien, die sehr kleine Starkeffekte besitzen, zeigen beim Zuschalten eines senkrecht zum elektrischen wirkenden Magnetfeldes Aufspaltungen, die an den normalen Zeemaneffekt erinnern, d. h. die senkrecht

zum Magnetfeld und parallel zum elektrischen Felde schwingenden Komponenten spalten in Dupletts auf, während die parallel zum Magnetfeld, also senkrecht zum elektrischen Feld, schwingenden Komponenten von gewissen Ausnahmen abgesehen scharf und unzerlegt scheinen.

Ganz anders verhalten sich die elektrisch besonders empfindlichen Linien, die eine größere Zahl von Starkeffektkomponenten besitzen, dabei dem Wasserstoff ähnliche große Zerlegungen haben; es handelt sich vornehmlich um Linien der Termenbezeichnungen (*np*—*md*) und (*ms*—*np*), also nach früherer Bezeichnung der 1. Nebenserie und Hauptserie. Während bei den erstgenannten Spektrallinien eine Veränderung des elektrischen Feldes zwischen 10 kV und 100 kV keinen bemerkenswerten Unterschied im Zerlegungsbild hervorbrachte, war es bei den elektrisch empfindlichen Serienlinien durchaus anders. Wie an anderm Ort[1]) durch Abbildung erläutert worden ist, zeigen die Starkeffektkomponenten eine eigentümliche einseitige Verwaschenheit und Verbreiterungserscheinung, solange das elektrische Feld einigermaßen stark ist. Bei schwachem Felde gehen aber die verbreiterten Komponenten in Duplettzerlegungen über, wie eine an anderm Ort[2]) reproduzierte Aufnahme bei 10 kV erkennen läßt.

Der Hauptzweck dieser neuen Untersuchung war, folgende drei Fragen zu lösen:

1. Bei welchen elektrischen Feldstärken kommt es noch zu bemerkbaren magnetischen Zerlegungen an den elektrisch empfindlichen Linien und Komponenten?

2. Wie hängen diese Aufspaltungen vom Magnetfeld ab, oder wie ändern sie sich mit der Stärke des elektrischen Feldes?

3. Welche wesentlichen Änderungen treten bei den verbreiterten nicht mehr aufgespaltenen Starkeffektkomponenten auf, wenn das elektrische Feld stark variiert wird?

Eine Variation des Magnetfeldes, dessen Wert etwa 20 KÖ betrug, kam dabei nicht in Betracht, da die magnetischen Wirkungen (Zerlegungen) unter den hier gegebenen Verhältnissen unmeßbar klein geworden wären.

Über die Versuchsbedingungen genügt es zu sagen, daß die experimentellen Hilfsmittel und Anordnungen die gleichen waren, wie sie in meiner letzten Mitteilung[3]) ausführlich angegeben worden sind, d. h. das Magnetfeld verlief horizontal, senkrecht zu ihm das elektrische Feld in der Starkschen Anordnung und die photographische Beobachtung erfolgte senkrecht zu beiden Feldern, wobei nur an Stelle des früher benutzten 3 m-Konkavgitters ein Prismenspektrograph trat, der zwar nicht entfernt die nötige Dispersion besitzt, um besonders im langwelligeren Teile die Zerlegungen der einzelnen Komponenten messen zu können, aber doch ausreicht, die Verbreiterungen an manchen Linien und an einzelnen die Zerlegungen verfolgen zu können. Die spektrographische Methode hat gegenüber dem Gitter den großen Vorteil der Lichtstärke und ermöglicht es, mit 1—3stündigen Expositionszeiten auszukommen, daher rasch hintereinander unter genau kontrollierten Bedingungen die Veränderungen im Spektrum festzulegen, während mit dem Gitter 12stündige Aufnahmen erforderlich waren, die mit der 2stündigen Vorbereitungszeit gleichgroße Anforderungen an den Experimentierenden wie an die Apparatur stellen. Im Verlauf der ganzen Untersuchung betrug also die magnetische Feldstärke 20 KÖ, während die elektrische von 10 kV bis 100 kV zum Teil in Abständen von 5 kV verändert wurde. Dabei wurde festgestellt (Punkt 3), daß von 25—100 kV keine erkennbaren Unterschiede bei den verwaschenen Starkeffektkomponenten auftreten, aber unterhalb der genannten Feldstärke zeigen zunächst die Mittelkomponenten und bei genügend schwachem elektrischem Feld auch die äußeren eine Zerlegung in Dupletts. Ein Gang in der Größe dieser Dupletts (Punkt 2) war nicht feststellbar, d. h. scheinbar bleibt diese magnetische Zerlegung unbeeinflußt von dem äußeren elektrischen Feld; letzteres bewirkt nur eine „Verschmierung" der zerlegten Komponenten, die von außen nach innen fortschreitet. Die schematische Zeichnung der Abb. 1 läßt diesen Gang an einigen He-Linien erkennen. Während also über 25 kV die Linien mit großem Starkeffekt bei dem gegebenen Magnetfeld an ihren *p*-Komponenten[4]) nur Verbreiterungserscheinungen aufweisen, die zugleich auf eine durch das Magnetfeld erzwungene vergrößerte Aufspaltung von der Ruhelinie her hindeuten, zeigen die Starkeffekt-*p*-Komponenten bei Feldern von 20 kV abwärts Zerlegungen in je zwei Komponenten, die wesentlich größer sind als normale Zeemaneffekte bei dieser Magnetfeldstärke (Punkt 1). Vergleicht man die „Absolutgröße" der elektrischen und magnetischen Zerlegungen für sich, so ergibt sich folgendes Bild: So lange die elektrische Gesamtaufspaltung einigermaßen in der Größenordnung der magnetisch möglichen bleibt, werden die Starkeffektkomponenten vom Magnetfeld in Dupletts zerlegt, die verschmieren, sobald das elektrische Feld in seinem Einfluß weit überwiegt. Die verschmierten Starkeffektkomponenten entsprechen einer durch das Magnetfeld vergrößerten Gesamtzerlegung und die Breite dieser Komponentenstreifen bleibt innerhalb der Beobachtungsgrenzen nicht merkbar verändert.

[1]) W. Steubing, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. VIII (1935).

[2]) W. Steubing u. W. Redepenning, Ann. d. Phys. (5) **24** (1935), 161.

[3]) Ann. d. Phys. **24** (1935), 161.

[4]) Bezeichnungen *p* und *s* beziehen sich auf das elektrische Feld.

Unterhalb 20 kV sind bei den He-Linien der 1. Nebenserie die Komponentenzerlegungen nachweisbar und fortschreitend schärfer, wenn das elektrische Feld von 20 um je 5 kV verringert wird (unterhalb 10 kV wurden keine Beobachtungen mehr angestellt). Diese Angaben beziehen sich ausschließlich auf die p-Komponenten des elektrischen Feldes. Daß die s-Komponenten einer Wirkung des Magnetfeldes ebenfalls unterliegen, beweist die auch bei ihnen

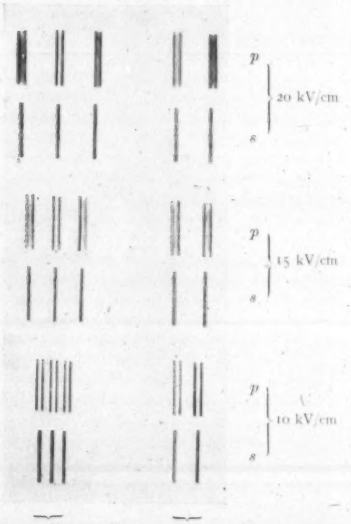


Abb. 1. Zwei He-Linien der 1 NS bei konstantem Magnetfeld von 20 KÖ und variiertem elektrischen Feld

auftretende Verbreiterung bei höheren elektrischen Feldern. Falls aber bei niedrigen Feldern an ihnen Zerlegungen auftreten sollten, sind sie soviel kleiner, daß sie mit den hier genannten Hilfsmitteln nicht nachweisbar sind. Weitere Erfolge lassen sich nur erreichen durch vergrößerte Dispersion und Lichtstärke und vor allem durch Steigerung des Magnetfeldes. (Arbeiten in dieser Richtung sind im Gange.)

Die bisherigen Feststellungen am Helium gaben Veranlassung, auch den Wasserstoff in der gleichen Anordnung zu untersuchen. In meiner ersten Mitteilung habe ich darauf hingewiesen, warum der Wasserstoff einer solchen Prüfung besondere Hindernisse in den Weg legt, die in der Unschärfe seiner Starkeffektkomponenten zum Ausdruck kommt. Außerdem wird seine Untersuchung hier noch erschwert durch die von W. Wien nachgewiesene elektrodynamische Aufspaltung der Wasserstofflinien an Kanalstrahlen, die ein Magnetfeld durchlaufen.

Bekanntlich fand Wien[5]) an Wasserstoffkanalstrahlen hoher Geschwindigkeit, die durch ein Magnetfeld von ungefähr 20 KÖ liefen, bei Beobachtung durch die durchbohrten Magnetpole den Transversaleffekt an den Linien H_β und H_γ. Wie durch die Dopplereffektarbeiten an Wasserstoff genügend bekannt ist, setzt sich die Emission der Kanalstrahlen aus zwei Teilen zusammen, der „bewegten" und der „ruhenden" Intensität. (Anders wie beim Helium, das nur letztere besitzt.) Bei Untersuchungen über den Effekt der gekreuzten Felder muß diese elektrodynamische Aufspaltung der bewegten Intensität von schnellen Wasserstoffatomen als besondere Fehlerquelle zunächst geprüft werden, und darum wurden die ersten Versuche in dieser Richtung unternommen. Zu erwarten war hier bei der angegebenen Beobachtungsmethode der Longitudinaleffekt, d. h. Aufspaltung in die unpolarisierten s-Komponenten des Starkeffektes.

Die Spektrogramme von Aufnahmen der Wasserstoffkanalstrahlen im Magnetfeld lieferten ein unscharfes Bild (Abb. 2), wie es dem Longitudinaleffekt an H_β und H_γ in einem elektrischen Felde

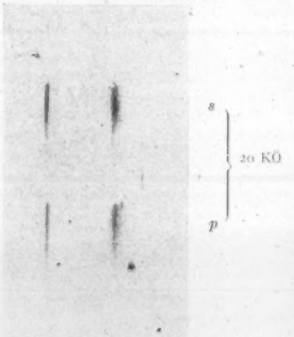


Abb. 2. Die elektrodynamische Aufspaltung bei H_γ und magnetische Zerlegung der Hg-Linie 4358

von etwa 8—10 kV entsprechen würde, und steht in Übereinstimmung mit den Versuchsbedingungen (Entladespannung und Magnetfeld). Man erkennt in Abb. 2 neben dem verwaschenen Bild von H_γ die Hg-Linie 4358, deren s-Komponente aufgespalten ist, während p scharf bleibt. Auffallend ist, wieviel länger die Expositionszeit bei diesen Aufnahmen bei gleichen Stromstärken sein muß, um von H_β und H_γ in dieser Anordnung ein Bild zu erhalten gegenüber den Aufnahmen mit kombinierten Feldern, was beweist, daß 1. die Anregung in diesem

[5]) W. Wien, Ann. d. Phys. **49** (1916), 842.

Falle viel intensiver ist und 2., daß die bewegte Kanalstrahlenintensität von der ruhenden im Falle der gekreuzten Felder stark übertroffen wird, wodurch es aussichtsreich schien, die Versuche an Wasserstoff gleichfalls zu beginnen.

Abb. 3. H_β bei 75 kV/cm, a) ohne, b) mit Magnetfeld von 20 KÖ

Es wurden Aufnahmen von 100—25 kV mit und ohne Magnetfeld gemacht, um alle Unterschiede im Zerlegungsbild und in der Intensitätsverteilung feststellen zu können. Obschon Dispersion und Plattenkorn keine quantitativen Vergleiche zulassen, so ließ sich doch folgendes feststellen. Allgemein wird das Bandenspektrum des Wasserstoffs im Magnetfeld bedeutend stärker angeregt wie ohne (vergleiche die verschiedene Anregung bei Ortho- und Parhelium)[6], und die Intensität der Balmerlinien geht außerordentlich zurück[7]. An den Zerlegungsbildern der Serienlinien ist keine besondere Veränderung bei den gegebenen Verhältnissen nachweisbar. Vergleicht man aber z. B. die Ergebnisse bei 75 kV mit und ohne Magnetfeld, so fällt außer der veränderten Anregung und Intensität beider Spektren auf, daß bei H_β die Aufspaltung der Komponenten mit Magnetfeld etwas größer ist als ohne (Abb. 3), und bei H_γ war außerdem (infolge der größeren Dispersion und Aufspaltung) zu bemerken, daß die Starkeffektkomponenten im Magnetfeld stärker verbreitert sind wie ohne. Dagegen ist die bewegte Intensität (Wiensche Aufspaltung) so gering, daß sie gegenüber dem reinen Starkeffektbild zurücktritt und bei dieser Feldstärke und großen Aufspaltung nicht störend wirkt. Diese Intensitätsänderung, Komponentenverbreiterung und Aufspaltungsvergrößerung ist den am Helium beobachteten Erscheinungen analog. Ferner zeigt ein Vergleich der Spektren mit und ohne Magnetfeld, daß ganz neue Linien oder Komponenten nicht auftreten und dies entspricht gleichfalls dem Ergebnis der Heliumuntersuchung.

Berücksichtigt man (Abb. 4), daß die im Heliumspektrum beobachtete Absolutgröße des Starkeffekts der 1. Nebenserie nahezu gleich ist mit der der Balmerserie (letztere wird kaum stärker aufgespalten), so ist nach den Beobachtungen bei gekreuzten Feldern von Helium nicht zu erwarten, daß in Wasserstoff bei einem Magnetfeld von 20 KÖ und elektrischen Feldern über 20 kV Komponentenaufspaltungen auftreten. Da aber der geringe Komponentenabstand bei solch kleinen elektrischen Feldern zusammen mit der Komponentenunschärfe die Untersuchung am Spektrographen aussichtslos machte, wurde die Untersuchung hier abgebrochen und soll am Konkavgitter fortgesetzt werden. Ob es gelingen wird, wegen der Unschärfe der Starkeffektkomponenten bei H_β und H_γ am Gitter mit dem jetzigen Magnetfeld Zerlegungen der Einzelkomponenten nachzuweisen, ist heute noch nicht zu entscheiden[8].

Zusammenfassung

Die Veränderung, die die magnetisch in Dupletts aufgespaltenen Starkeffektkomponenten der I. Nebenserie von Helium erleiden, wenn man das zugehörige elektrische Feld in seiner Stärke variiert, wird an zwei Beispielen dargelegt. Um die Untersuchung auf Wasserstoff erfolgreich anwenden zu können, wird zunächst die von W. Wien beobachtete elektrodynamische Zerlegung der Balmerlinien an den Wasserstoffkanalstrahlen unter den gegebenen Verhältnissen geprüft und festgestellt, daß trotz dieses Effekts eine Untersuchung mit gekreuzten Feldern möglich ist. Die vorläufigen Resultate lassen an den verwaschenen Starkeffektkomponenten von H_β und H_γ die gleiche vergrößerte Aufspaltung und Verschmierung der Komponenten erkennen, wie sie am Helium gefunden wurde. Zugleich zeigten sich in Analogie zum Helium große Intensitätsänderungen, d. h. starke Schwächungen der Serienlinien des Wasserstoffs und verstärkte Anregungen seines Bandenspektrums.

Abb. 4. H_β und He im Feld von 75 kV/cm ohne Magnetfeld

[6]) A. a. O.

[7]) Vgl. Fig. 3b (Bandenlinien!).

[8]) Die Abbildungen 2 bis 4 sind starke Vergrößerungen der Originalspektrogramme, aber alle mit gleichem Maßstab.

(Eingegangen am 26. September 1935)

Der Einfluß von schwerem Kristallwasser auf die linienhaften Absorptionsspektren von Chromalaunen

Von G. Joos, Göttingen, und H. Böhm, Jena

Inhalt: Ersetzt man in Chromkaliumselenatalaun das Kristallwasser durch schweres Wasser D_2O, so treten erhebliche Verschiebungen der Absorptionslinien auf, die zeigen, daß beim Zustandekommen dieser Linien die Gitter- bzw. Komplexschwingungen mitbeteiligt sind.

Während man mit den Spektren der gasförmigen Stoffe in der Hauptsache im reinen ist, besteht bei den Spektren von Kristallen, deren Linien in vielen Fällen bei tiefen Temperaturen denen gasförmiger Stoffe an Schärfe kaum nachstehen, noch nicht einmal Sicherheit über die Natur des Trägers. Neben typischen Molekelspektren, wie dem des festen Benzols oder der MnO_4-Gruppe in Permanganatsalzen, gibt es Spektren, die man nach ihrem Aussehen den freien Ionen zuordnen möchte. Zu diesem Typ gehören in erster Linie die Spektren der Salze der seltenen Erden, aber auch die der Cr^{+++}-Verbindungen rechnet man, insbesondere seit dem von Deutschbein[1]) entdeckten Zusammenhang mit dem Spektrum des gasförmigen Cr^{+++}-Ions dazu. Während man aber bei den seltenen Erden wohl mit Recht die große Linienzahl durch einen besonderen Starkeffekt, verursacht durch die Nachbarionen, erklärt, bestand bei den Cr-Verbindungen wegen der hier kaum zu erwartenden großen Linienzahl der Verdacht, daß es sich doch nicht streng um das Spektrum des freien Ions handelt, sondern daß dem Elektronensprung noch ein Sprung eines Oszillationszustandes, sei es des ganzen Gitters oder einer Gruppe, überlagert sei. Eine Möglichkeit, hier eine experimentelle Entscheidung zu treffen, ist jetzt durch das schwere Wasser gegeben. Durch den Ersatz des Kristallwassers durch schweres Wasser kann man nämlich die Massen in der Umgebung des Cr-Ions ändern, ohne die Kraftfelder zu verändern. Denn sowohl theoretisch als experimentell ergibt sich, daß der Unterschied des Kraftfeldes von leichtem und schwerem Wasser sehr gering ist. So ergaben z. B. Wärmeleitungsmessungen von A. B. van Cleave und O. Maass[2]) eine obere Grenze von 2 v. T. Allerdings fanden Zintl und Harder[3]) für die Gitterdimensionen von LiH und LiD einen tatsächlichen Unterschied von 5 v. T.

Als geeignete Untersuchungsobjekte bieten sich wegen des großen Kristallwassergehaltes die Chromalaune dar, und von diesen wieder wegen der größeren Linienschärfe die Selenatalaune[4]). Wenn man das Kristallwasser durch schweres Wasser ersetzen will, kann man nicht einfach durch scharfes Erhitzen sämtliches Wasser austreiben. In diesem Fall erhält man bei der Auflösung des Anhydrits die grüne Lösung, aus der kein Alaunkristall entsteht. Wir gingen daher so vor, daß wir durch Stehenlassen im Exsikkator zunächst eine möglichst große Menge Kristallwasser entfernten. Die Wägung ergab, daß man auf diese Weise von den 12 Molen gerade 6 wegbringt. Löst man jetzt diesen Körper in schwerem Wasser auf und läßt ihn wieder daraus auskristallisieren, so findet man, daß der Gehalt an schwerem Wasser dem entspricht, was nach der Mischungsrechnung bei völligem Austausch zu erwarten ist. Die Bestimmung des Gehaltes an D_2O erfolgte in der Weise, daß in einem Geißlerrohr ein kleiner Splitter durch Erhitzen von allem Kristallwasser befreit wurde und das Mischungsverhältnis aus dem Intensitätsverhältnis der beiden roten Linien bestimmt wurde. Die sechs restlichen Wassermolekeln sind also nicht so fest an das Zentralatom gebunden, daß sie nicht in der Lösung ausgetauscht werden könnten.

Die Spektren einer Probe mit 75 v. H. D_2O und einer solchen mit gewöhnlichem Kristallwasser sind in Abb. 1 untereinander gesetzt. Wie man sieht,

Abb. 1. Einfluß von leichtem und schwerem Kristallwasser

sind die Änderungen recht erheblich. Das ganze Liniengebilde ist beim schweren Wasser etwas zusammengedrängt. Auch das scharfe Dublett, das für die meisten Cr^{+++}-Verbindungen, insbesondere den Rubin charakteristisch ist, ist um 9 ÅE nach kurzen Wellen verschoben.[2] Trägt man die Verschiebung als Funktion der Wellenzahlen auf, so ordnen sich die Punkte merkwürdigerweise in zwei glatte parabelartige Kurven ein. Die relative Änderung der Wellenzahlen beträgt in der Nähe der Verschiebung null 6 v. H. Überlegt man sich einmal ganz roh, um welchen Bruchteil die Schwingung einer elastisch an ein schweres Zentrum gebundenen Wassermolekel verändert wird, so ergibt sich entsprechend einem Massenunterschied von 10 v. H. nach der Schwingungsformel eine Verkleinerung der Schwingungszahl um 5 v. H. Im gleichen Maß werden bei einem harmonischen Oszillator die Energiestufen verkleinert und das ganze Gebilde zusammengeschoben. Es ist klar, daß wir es hier streng weder mit einem harmonischen System noch mit einem einfachen Oszillator zu tun haben, aber die Größenordnung und das Vorzeichen der Änderung stimmen mit den theoretischen Erwartungen so gut überein, daß wir kaum umhin können, das Liniengebilde

[1]) O. Deutschbein, Ann. d. Phys. **14** (1932), 712.
[2]) A. B. van Cleave u. O. Maass, Canad. Journ. Res. **12** (1935), 372.
[3]) E. Zintl u. A. Harder, Zeitschr. f. phys. Chem. B. **28** (1935), 478, 480.
[4]) Vgl. H. Sauer, Ann. d. Phys. **87** (1928), 197.

durch Kombination von Elektronenübergang mit inneren Schwingungen zu erklären. Wenn man andererseits angesichts der Resultate von Zintl und Harder[2]) an LiH prüft, ob nicht doch eine durch Änderung der Gitterkonstante bewirkte Veränderung des elektrischen Feldes die Ursache der Differenzen sein kann, so erhebt sich sofort die Schwierigkeit, daß jede bisher beobachtete Änderung der Raumerfüllung eine Verkleinerung gegenüber H bedeutet, daß also die Aufspaltung vergrößert und nicht, wie beobachtet, verkleinert werden müßte. Im übrigen sind zur Sicherstellung der Gitterkonstante bereits Debye-Scherrer-Aufnahmen im Göttinger Mineralogischen Institut in Gang. Selbstverständlich wird nun auch bei seltenen Erdsalzen dieselbe Frage nachgeprüft.

Die Linienbreite ist bei der hier vorgezeigten Aufnahme entsprechend der noch unvollständigen Reinheit des schweren Kristallwassers größer als bei der Aufnahme mit gewöhnlichem Wasser.

Zusatz bei der Korrektur: Die oben erwähnten Debye-Scherrer-Aufnahmen sind inzwischen von Herrn Dr. Th. Ernst ausgeführt worden, und es ergab sich, daß die Gitterkonstante bei schwerem Kristallwasser um etwa 7 v.T. kleiner ist als bei leichtem; eine Erklärung der Verschiebungen durch Änderung der Kraftfelder kommt also nicht in Frage.

(Eingegangen am 26. September 1935)

Diffusionseffekte im negativen Glimmlicht bei behinderter Entladung

Von H. Fischer und W. Weizel, Karlsruhe

(Vorgetragen von H. Fischer)

Inhalt: In das negative Glimmlicht einer Entladung in Wasserstoff ist eine dritte Elektrode (Hilfselektrode) eingebracht, deren Potential zwischen dem Potential der Anode und dem der Kathode variiert wird. Zu der Hilfselektrode fließen beträchtliche Ströme, ohne daß bei konstantem Kathodenstrom zunächst die Brennspannung beeinflußt wird. Noch größere Ströme an der Hilfselektrode verkleinern die Brennspannung. Diese Effekte werden durch Diffusion erklärt.

Elektrische Sonden werden zum Studium der örtlichen Feld- und Potentialverhältnisse in die Bahn der Gasentladung eingeführt. Sonden, als Fremdkörper in der Entladung, müssen daher klein sein und dürfen nicht durch Rückwirkung die Entladung beeinflussen.

Unsere Untersuchungen sind ähnlich den Sondenmessungen, doch verfolgen diese Messungen nun gerade die Absicht, durch große, ausgedehnte Sonden die natürlichen Entladungsverhältnisse abzuändern und die entstehenden Rückwirkungen auf die Stromstärke und Brennspannung der Entladung zu beobachten.

Die Versuchsanordnung hat folgendes Aussehen (Abb. 1): Zwei kreisscheibenförmige, gleiche Messingelektroden von 5,8 cm Durchmesser stehen sich im geringen Abstand von 2 cm gegenüber. Die eine von ihnen ist Kathode, die andere ist Sonde oder Hilfselektrode. Die Hilfselektrode steht im negativen Glimmlicht der Entladung[1]). Als Anode dient ein großer Messingzylinder, der die beiden Scheibenelektroden umgibt. Die Messungen wurden in Wasserstoff durchgeführt.

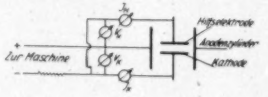


Abb. 1. Versuchsanordnung

Es wurden bei verschiedenen Drucken und Entladungsstromstärken Charakteristiken an der Hilfselektrode aufgenommen, d. h. es wurden bei festgehaltener Entladungsstromstärke (J_K) der Hilfselektrode verschiedene Potentiale (V_H) zwischen dem Anoden- und Kathodenpotential gegeben und die dabei an der Hilfselektrode fließenden Ströme (J_H) gemessen. Als wesentliches Ergebnis dieser Messungen stellt man fest: 1. An der Hilfselektrode können Ionenströme bis zu 40 v. H. der Entladungsstromstärke (J_K) entnommen werden, ohne daß irgendwelche Rückwirkungen auf die Brennspannung (V_K) [bei festgehaltener Entladungsstromstärke (J_K)] festzustellen sind. 2. Bei noch größeren Strömen an der Hilfselektrode, Ströme über 50 v. H. der Entladungsstromstärke, Spannungen (V_H) gegen die Anode von 50 Volt bei 600 Volt Brennspannung findet bei konstantem Strom (J_K) an der

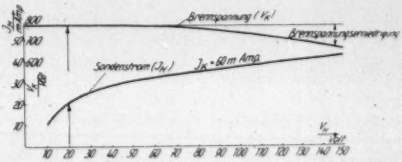
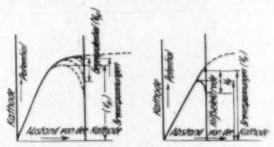


Abb. 2. Sondencharakteristik (J_H / V_H) und Bremsspannung bei festgehaltenem Entladungsstrom J_K = 60 m Amp. und p = 0,754 tor H_2

Kathode eine Herabsetzung der Brennspannung (V_K) statt. Diese Herabsetzung der Brennspannung kann über 100 Volt betragen (vgl. Abb. 2). Diese beiden Ergebnisse sollen nun einer Diskussion unterzogen werden.

[1]) Durch Isolation ist dafür gesorgt, daß die Entladung lediglich an der Vorderfläche der beiden Elektroden ansetzen kann. Die Elektroden sind wassergekühlt.

Betrachtet man zunächst den Teil der Sondencharakteristik, in dem durch die Sonde noch keine Rückwirkungen auf die Entladung auftreten. Aus der Tatsache, daß es möglich ist, an der Hilfselektrode bei einer negativen Spannung von 10—15 Volt gegen die Anode Ionenströme von 20 v. H. des Gesamtstromes der Gasentladung abzuzapfen, ohne daß bei festgehaltener Entladungsstromstärke (J_K) ein Einfluß auf die Brennspannung festzustellen ist, kann man schließen, daß durch Diffusion dieser Ionenstrom auch auf die abgeschaltete Hilfselektrode fließt. Es gelangen dann gleichviel Elektronen und Ionen auf sie. Durch Anlegen eines Gegenpotentials werden die langsamen Elektronen vertrieben, die Elektronen und Ionen gelangen getrennt zur Messung. Schaltet man anstatt des Anodenzylinders die Hilfselektrode als Anode, so zeigt sich, daß auch hierdurch kein Einfluß auf die Brennspannung ausgeübt wird. Es gelangen somit auch an diese im Glimmlicht stehende Anode die aus der Charakteristik festgestellten Ionen. Wenn z. B. der gemessene Elektronenstrom an der Anode 100 mA beträgt, schließen wir aus unseren Sondenmessungen, daß mindestens 20 bis 30 v. H., also 20—30 mA, Elektronen außerdem auf die Anode gelangen, die von den auftreffenden Ionen kompensiert werden und sich daher der Messung entziehen. Der gesamte Elektronenstrom beträgt demnach gegen 120 mA, der Elektronenstrom steht zum Ionenstrom ungefähr im Verhältnis 5 : 1. Errechnet man aus diesem Verhältnis die Trägerdichten, so kommt man auf Ionendichten, die das 10—20fache der Elektronendichten betragen. Dieser Konsequenz kann man entgehen, wenn man annimmt, daß an die Anode viel mehr Elektronen gelangen würden, wenn sie nicht durch ein Gegenfeld von ihr abgehalten worden wären. Wir kommen so zur Ansicht, daß das Plasma gegen die Anode noch ein positives Potential hat. Es fließen also nur die schnellen Elektronen an die Anode. Dies rührt daher, daß Elektronen aus dem Plasma schneller an die in ihm stehende Metallfläche gelangen und sich vor ihr deshalb eine Zone erhöhter positiver Raumladung ausbildet[2]). Diese erhöhte positive Raumladung verursacht ein scharfes Abbiegen der Potentialkurve nach unten. In den meisten Fällen entsteht sogar ein Gegenfeld, das einem weiteren Elektronenabfluß und seinen Folgen entgegenwirkt, bis Gleichgewicht eintritt. Bei einer isolierten Elektrode herrscht bekanntermaßen dann Gleichgewicht, wenn die Zahl der auftreffenden Elektronen gleich der der Ionen ist. Ist die im Plasma stehende Elektrode Anode, so stellt sich das Gegenfeld so ein, daß die Anzahl der auftreffenden Elektronen die der Ionen gerade um so viel übersteigt als Ionen von der Kathode aus dem Plasma gezogen werden. Ohne Hilfselektrode würde das Potential im Glimmlicht langsam weiter ansteigen. Setzt man eine Anode oder isolierte Elektrode hinein, so bildet sich ein flaches Maximum aus, mit einem kurzen und nicht tiefen Abfall zur Elektrode hin (vgl. Abb. 3a). Das Potentialmaximum wird im wesentlichen mit der Zylinderanode gemessen. Zwar wird sich auch an ihr ein Gegenpotential ausbilden, doch da sie viel weniger weit im Glimmlicht steht wie die Hilfselektrode, dürfte dies Gegenpotential unbedeutend sein.



a) b)

Abb. 3. Mutmaßlicher Potentialverlauf vor der Kathode

Gibt man der Hilfselektrode ein negatives Potential gegen die Anode, so wird das Gebiet, aus dem die Elektronen vertrieben werden, größer, das Gebiet der erhöhten positiven Raumladung ausgedehnter, die Potentialkurve biegt daher schon früher und kräftiger nach unten ab. Betrachtet man die Abb. 3a, so erkennt man, daß die Höhe des Potentialmaximums durch die Gegenspannung zunächst nicht wesentlich beeinflußt wird. Erst wenn das Gebiet der erhöhten Raumladung in den noch ansteigenden Teil der Potentialkurve hineingreift, muß bei konstantem Entladungsstrom eine Herabsetzung der Brennspannung eintreten. Der Potentialberg wird abgehobelt[3]).

Nach dieser Überlegung muß derselbe Effekt der Brennspannungserniedrigung schon dadurch eintreten, daß die Hilfselektrode in dem Teil des Glimmlichtes steht, wo der natürliche Potentialverlauf noch stark ansteigend ist. Die Brennspannungen müssen also um so niedriger sein, je näher die Hilfselektrode an die Kathode rückt (vgl. Abb. 3b). Güntherschulze[4]) hat diesen Effekt beim Annähern einer großen Anode festgestellt. Eine Erklärung dafür ist nun durch unsere Überlegung gegeben. Aus diesen Überlegungen muß derselbe Effekt der Brennspannungserniedrigung auch durch eine isolierte Metallfläche eintreten. — Eine experimentelle Bestätigung hierfür haben Messungen erbracht, die vor kurzer Zeit in unserem Institut durchgeführt

[2]) Dies gilt für jede Metallfläche, gleichgültig, ob sie isoliert oder als Anode geschaltet ist, wenn die mittlere Trägerenergie ausreicht, gegen das Feld anzulaufen.

[3]) Wir wollen damit nicht behaupten, daß nahe an der Kathode der Potentialverlauf gar nicht beeinflußt wird, sondern daß dieser Einfluß wenig ins Gewicht fällt.

[4]) A. Güntherschulze, Zeitschr. f. Phys. **61** (1930), 1, 581.

worden sind. Aus den gleichen Überlegungen erklärt sich aber auch die hohe Stromergiebigkeit der Hohlkathode. Sie ist hauptsächlich die Folge der Brennspannungsherabsetzung durch die sich gegenseitig beeinflussenden Wände der Hohlkathode, und weniger auftretende größere Stromergiebigkeit durch das gegenseitige Ionen- oder Elektronenbombardement.

(Eingegangen am 16. Oktober 1935)

Untersuchung von Gasentladungsvorgängen mit der Nebelkammer

Von E. Flegler und H. Raether, München[1])

Inhalt: Untersuchung der Entladungsvorgänge im streng homogenen Feld, das für die experimentelle Nachprüfung der Durchschlagtheorien von besonderer Bedeutung ist. Erstmaliger Nachweis einer dem Durchschlag vorangehenden, aus meist mehreren Kanälen bestehenden Entladung. Untersuchung der wichtigsten Eigenschaften dieser Vorentladung (Abhängigkeit von Druck, Spannung und Stoßdauer) bei verschiedener Feldform. Nachweis der Gleichartigkeit der Vorentladung im homogenen und inhomogenen Feld.

Da die Nebelkammer bereits auf schwache Ionisierungsvorgänge anspricht, ist sie das gegebene Mittel zur Untersuchung der den Durchschlag von Gasstrecken einleitenden Entladungsvorgänge, die in ihrem Anfangstadium — wenn man von den stationären Townsendströmen absieht — bisher nur der theoretischen Betrachtung zugänglich waren. Die bisherigen Untersuchungen von Entladungsvorgängen mit der Nebelkammer beziehen sich auf das inhomogene Feld[2]). Sie haben hier eine gute Übereinstimmung mit den Lichtenbergschen Figuren der Oberflächenentladung gebracht. Es schien aber fraglich, ob aus diesen Untersuchungen auch Schlüsse auf die Entwicklung des Entladungsvorganges im homogenen Feld gezogen werden dürfen, insbesondere da man vielfach zu der Annahme neigte, daß es sich bei den Entladungen des inhomogenen Feldes um einen anderen Mechanismus als im homogenen Feld handle. Eine Entscheidung dieser Frage konnte nur der Versuch bringen. Durch Anwendung kurzer Stoßzeiten ist es uns gelungen, die dem Durchschlag vorangehende Entladung vom ersten Ionisierungsbeginn an auch im streng homogenen Feld zu erhalten[3]). Eine geringe Bestrahlung der Entladungstrecke mit einem Radiumpräparat hat die Reproduzierbarkeit der unter den verschiedenen Versuchsbedingungen erzielbaren Entladungsformen wesentlich erhöht.

In Abb. 1 sind einige der von uns erhaltenen Entladungsbilder wiedergegeben und zwar in Abb. 1a

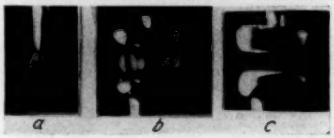


Abb. 1. Nebelkammeraufnahmen von Entladungsvorgängen (ohne Bestrahlung aufgenommen)

a) Halbkugel (0,4 cm Durchmesser; positiv) gegen Platte. Schlagweite $s = 0{,}6$ cm, $\mathfrak{E}_{max}/\mathfrak{E}_{min} = 8{,}4$, Spannung $U = 15$ kV, Stoßdauer $t = 6 \cdot 10^{-8}$ Sek., Druck $p = 550$ Tor, Luft.
b) Kugelkalotten. Schlagweite $s = 0{,}7$ cm, $\mathfrak{E}_{max}/\mathfrak{E}_{min} = 1{,}06$, Spannung $U = 16$ kV, Stoßdauer $t = 6 \cdot 10^{-8}$ Sek., Druck $p = 325$ Tor, Wasserstoff.
c) Streng homogenes Feld (Rogowskielektroden). Schlagweite $s = 0{,}4$ cm, $\mathfrak{E}_{max}/\mathfrak{E}_{min} = 1{,}0$, Spannung 14 kV, Stoßdauer $t = 3 \cdot 10^{-8}$ Sek., Druck $p = 230$ Tor, Luft

in ziemlich inhomogenem Feld mit einem Feldstärkenverhältnis 9 (hier und im folgenden ist, wie in Abb. 2 dargestellt, stets das Verhältnis der höchsten zur geringsten Feldstärke in der Achse der Entladungstrecke als Gradmesser der Feldinhomogenität gewählt). Abb. 1b zeigt das Ent-

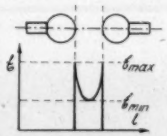


Abb. 2. Feldstärkenverlauf in der Achse einer Kugelfunkenstrecke

ladungsbild im angenähert homogenen Feld (Feldstärkenverhältnis 1,06) und in Abb. 1c im streng homogenen Feld. Es ist immer eine ausgesprochen kanalartige Struktur der Entladung vorhanden, wie wir sie bereits von den Untersuchungen an Spitzen und Drähten kennen. Diese Übereinstimmung im Entladungsbild ließ bereits vermuten, daß es sich im homogenen Felde im Grund um den gleichen Entladungsmechanismus handeln müsse wie im inhomogenen Feld. Um nun feststellen zu können, ob und inwieweit ein stetiger Übergang bis zum homogenen Feld vorhanden ist, haben wir die Eigenschaften der Vorentladung bei den verschiedenen Feldformen näher untersucht. Der allmähliche Übergang zum homogenen Feld gestattet uns dabei außerdem noch in den Fällen, in denen

[1]) Mitteilung aus dem Elektrophysikalischen Laboratorium der Technischen Hochschule.

[2]) U. Nakaja u. F. Yamasaki, Nature **134** (1934), 496; Proc. Roy. Soc. Lond. (A) **148** (1935), 446; C. D. Bradley u. L. B. Snoddy, Phys. Rev. **45** (1934), 432; **47** (1935), 341; H. Kroemer, Arch. f. Elektrotechn. **28** (1934), 703; Zeitschr. f. Phys. **95** (1935), 647; H. Raether, Zeitschr. f. Phys. **94** (1935), 567.

[3]) E. Flegler u. H. Raether, Die Naturwiss. **23** (1935), 501.

eine unmittelbare Bestimmung verschiedener Eigenschaften der Vorentladung im homogenen Feld nicht möglich ist, auf sie durch Extrapolation der Messungen im inhomogenen Feld zu schließen.

Zu der benutzten Versuchsanordnung sei nur kurz etwas über die Schaltanordnung zur Erzielung der Spannungsstöße gesagt[4]). Wir haben das bekannte Abschneideverfahren mittels Wanderwellenleitung zur Erzielung rechteckiger Spannungsstöße gewählt (Abb. 3). Um den Einfluß der endlichen Stirnlänge möglichst auszuschalten, wurde von uns nicht mit kleineren Leitungslängen als 6 m gearbeitet. Durch Verschiebung des Kurzschlußbügels stand uns so noch ein stetiger Änderungsbereich der Stoßdauer von rund 0,16 μs zur Verfügung. Bei Ersatz des Kurzschlußbügels durch einen Endwiderstand $R = Z$ ließen sich noch Meßpunkte mit

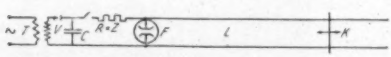


Abb. 3. Schaltanordnung zur Erzeugung rechteckiger Spannungsstöße. F = Nebelkammer, L = Wanderwellenleitung, K = verschiebbarer Kurzschlußbügel

Stoßdauern von mehreren μs erzielen. Weiter ist noch zu bemerken, daß die Entladungsstrecke in der Nebelkammer ohne Zwischenschaltung von Widerständen an die Leitung angeschlossen war, um eine weitere Verschleifung des Stirnanstieges durch die Kapazität der Nebelkammer zu vermeiden. Da sich unsere Messungen auf den Teil des Entladungsvorganges erstrecken, in dem praktisch noch keine Energieentnahme aus der Leitung stattfindet, konnte dieser unmittelbare Anschluß ohne Bedenken gewählt werden.

Bei Beobachtung der Nebelspuren im Dunkeln haben wir fast immer auch ein Leuchten feststellen können. Meistens ist das Leuchten so schwach, daß man es nur mit ausgeruhtem Auge wahrnehmen kann. Verfolgt man diese Leuchterscheinungen bis zum Durchschlag, indem man etwa bei gleichbleibender Spannung die Stoßzeit verlängert, so zeigt sich anfangs das erwähnte (in Luft schwach bläulich-rötliche) diffuse Leuchten, das man gerade noch aus einzelnen Leuchtfäden zusammengesetzt erkennen kann. Im inhomogenen Felde, etwa zwischen zwei Kugeln, leuchten die Fäden an den Oberflächen der Kugeln stärker als im Zwischenraum. Vergrößert man die Zeit, während der die Spannung an der Entladungstrecke liegt, so werden die einzelnen Leuchtfäden heller. Es bilden sich dann außerdem ein, seltener einige von Elektrode zu Elektrode durchgehende feine Kanäle aus, die heller und meist auch in anderer (in Luft rötlicher) Farbe leuchten. Schließlich entsteht bei nur wenig verlängerter Stoßzeit ein viel hellerer Kanal, der bekannte Funkenkanal, neben dem man öfters auch einige schwächer leuchtende Kanäle sehen kann. Wir nehmen an, daß bereits die zweite Stufe ein sehr fortgeschrittenes Stadium des Durchschlags darstellt und haben daher im folgenden diejenige Spannung als Durchschlagspannung (U_D) bezeichnet, bei der die helleren, feinen, durchgehenden Kanäle entstehen.

Um einen Überblick über die Entstehungsbedingungen der Vorentladung zu erhalten, haben

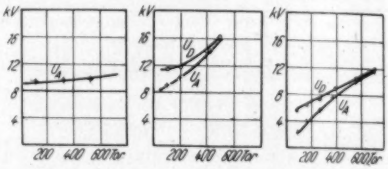


Abb. 4. Druckabhängigkeit von Anfang- und Durchschlagspannung

a) Spitze (negativ) gegen Platte. Schlagweite $s = 3$ cm, $\mathfrak{E}_{max}/\mathfrak{E}_{min} > 100$, Stoßdauer $t = 6 \cdot 10^{-8}$ Sek., Luft.
b) Kugel (1,2 cm Durchmesser; negativ) gegen Platte. Schlagweite $s = 3$ cm, $\mathfrak{E}_{max}/\mathfrak{E}_{min} = 18{,}5$, Stoßdauer $t = 6 \cdot 10^{-8}$ Sek., Wasserstoff.
c) Homogenes Feld. Schlagweite $s = 0{,}4$ cm, $\mathfrak{E}_{max}/\mathfrak{E}_{min} = 1{,}0$, Stoßdauer $t = 6 \cdot 10^{-8}$ Sek., Luft

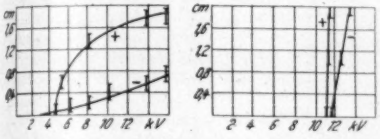
wir zunächst die Druckabhängigkeit der Anfangspannung U_A (d. h. der Spannung, bei der die ersten an den Nebelspuren erkennbaren Ionisierungsvorgänge einsetzen) und der Durchschlagspannung U_D aufgenommen (Abb. 4). In stark inhomogenem Feld (Spitze gegen Platte; Abb. 4a) ist U_A fast unabhängig vom Druck und liegt wesentlich tiefer als U_D. Mit homogener werdendem Feld nähern sich U_A und U_D für höheren Druck sehr stark. Mit sinkendem Druck nimmt U_A schneller ab als U_D, so daß der Spannungsbereich zwischen Beginn der Entladung und Durchschlag wieder größer wird. Gleichzeitig werden mit abnehmendem Druck die Nebelspuren der Kanäle breiter. Es ergibt sich so ein für die Untersuchung der Kanäle günstigster Druckbereich, der bei etwa 200 . . . 400 Tor liegt. Hier sind einerseits die Kanäle noch genügend fein, andererseits ist aber auch der Spannungsbereich genügend groß. Wir haben deshalb die folgenden Untersuchungen der Kanallängen und Vorwachsgeschwindigkeiten hauptsächlich bei einem Enddruck von etwa 270 Tor durchgeführt.

In Abb. 5 und 6 ist für das inhomogene Feld die Zunahme der Kanallänge (bei der negativen Spitze: die Ausdehnung der Entladung) mit wachsender Spannung und Stoßdauer aufgetragen. In beiden Fällen nehmen die bei starker Feldinhomogenität vorhandenen Polaritätsunterschiede mit homogener

[4]) Die ausführlichen Mitteilungen über die Versuchsanordnung erscheinen demnächst an anderer Stelle.

werdendem Feld ab, wobei aber die positiven Kanäle immer größere Längen und damit größere Vorwachsgeschwindigkeiten aufweisen. Diese Unterschiede lassen sich ohne weiteres mit der Rückwirkung der erzeugten positiven Raumladung auf die Kanalausbildung erklären.

Die Abhängigkeit der Kanallänge von der Spannungshöhe bei der Spitzenelektrode stimmt im

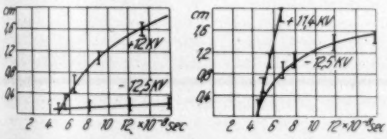


a b

Abb. 5. Spannungsabhängigkeit der Kanallängen

a) Spitze gegen Platte. Schlagweite $s = 2$ cm, $\mathfrak{E}_{max}/\mathfrak{E}_{min} > 100$, Stoßdauer $t = 4 \cdot 10^{-8}$ Sek., Druck $p = 275$ Tor, Luft.
b) Kugel (1,2 cm Durchmesser) gegen Platte. Schlagweite $s = 2$ cm, $\mathfrak{E}_{max}/\mathfrak{E}_{min} = 13{,}5$. Stoßdauer $t = 6 \cdot 10^{-8}$ Sek., Druck $p = 275$ Tor, Luft

wesentlichen mit den Messungen der Oberflächenentladungen überein. Dieses gleichartige Verhalten, das noch an vielen weiteren Eigenschaften nachzuweisen ist, läßt auf einen grundsätzlich gleichen



a b

Abb. 6. Zeitabhängigkeit der Kanallängen

a) Spitze gegen Platte. Schlagweite $s = 2$ cm, $\mathfrak{E}_{max}/\mathfrak{E}_{min} > 100$, Druck $p = 275$ Tor, Luft.
b) Kugel (1,2 cm Durchmesser) gegen Platte. Schlagweite $s = 2$ cm, $\mathfrak{E}_{max}/\mathfrak{E}_{min} = 13{,}5$, Druck $p = 275$ Tor, Luft

Mechanismus in beiden Fällen schließen. Es wird damit die Vermutung bestätigt, daß die Ausbildung der Oberflächenentladung nur wenig durch den Isolator beeinflußt wird.

Aus den Längen–Zeit-Kennlinien lassen sich durch Differenzierung die Vorwachsgeschwindigkeiten bestimmen. Sie betragen in Elektrodennähe bei der Spitzenelektrode rund 10^7 cm/sec für die positiven Kanäle, für die negativen sind sie zum Teil wesentlich geringer, schwanken aber sehr stark bei den verschiedenen Elektroden.

Mit homogener werdendem Feld verschwinden die Unterschiede in den Vorwachsgeschwindigkeiten, was offenbar auf eine kleiner werdende Verzerrungswirkung der Kanalladung schließen läßt. Gleichzeitig wächst die mittlere Vorwachsgeschwindigkeit und erreicht bereits bei einem Feldstärkenverhältnis $\frac{\mathfrak{E}_{max}}{\mathfrak{E}_{min}} = 13{,}5$ Geschwindigkeiten über 10^8 cm/sec. Bei noch homogenerem Feld ist es uns bis jetzt noch nicht eindeutig gelungen, Kanäle zu erhalten, die den Elektrodenzwischenraum nur zum Teil durchlaufen. Sie gehen vielmehr fast immer von einer Elektrodenoberfläche zur anderen[5]) durch, so daß sich ihre Geschwindigkeit noch nicht hat feststellen lassen.

Wir können aber schon jetzt aus den Messungen im inhomogenen Feld schließen, daß die Vorwachsgeschwindigkeiten im homogenen Feld bei oder sogar über 10^9 cm/sec liegen können. Auf jeden Fall, und das gilt auch für die Kugelelektroden, sind die Vorwachsgeschwindigkeiten höher als sie sich aus der üblichen Berechnung der Elektronenbeweglichkeiten ergeben. Diese liegen nur bei einigen 10^7 cm/sec. Soweit man also die Kanäle als „Elektronenlawinen" in der gewohnten Weise erklären will, darf man demnach bei den hohen von uns benutzten Feldstärken die bei geringeren Feldstärken gewonnenen Gesetzmäßigkeiten nicht mehr anwenden.

Eine möglichst weitgehende Annäherung an das homogene Feld geben die Entladungsbilder in Abb. 7. Auch hier war es nicht mehr möglich, durch Änderung der Spannung oder Stoßdauer reproduzierbare Änderungen in den Kanallängen zu erhalten. Die verschiedenen in Abb. 7 wiedergegebenen Aufnahmen sind vielmehr bei gleicher Spannung und Stoßdauer aufgenommen und umfassen innerhalb der Streugrenzen bereits den ganzen Entwicklungsbereich von beginnenden Ansätzen bis zu fertigen Kanälen. Im ersten Bild (Abb. 7a) beginnt gerade an einer Elektrode ein Kanal. Es ist zufällig die Anode. Die Kanäle könnten aber ebensogut an der Kathode oder auch an beiden Elektroden gleichzeitig beginnen, wie dies die Abb. 7e und 7f zeigen. Oft geben geringe Unsymmetrien in der Stoßanlage den Ausschlag für eine ständige Bevorzugung der einen Elektrode. Darauf lassen sich vielleicht manche in früheren Messungen gefundenen Unterschiede in der Bedeutung von Kathode und Anode zurückführen. Es ist anzunehmen, daß auch im streng homogenen Feld die Kanäle von beiden Elektroden vorwachsen können, da wir bereits bei nur 5 v. H. Inhomogenität Kanalbeginn an beiden Elektroden feststellen konnten.

Daß allerdings die Kanäle immer unmittelbar an der Elektrodenoberfläche ansetzen, ist damit noch keineswegs gesagt. Es wäre gerade so gut möglich, daß ein Kanal im Luftraum beginnt und nach beiden Seiten wächst. Infolge der sicher äußerst hohen Vorwachsgeschwindigkeit in Richtung an-

[5]) Unmittelbar an der Oberfläche ist die Nebelbildung gestört, da offenbar die notwendige Unterkühlung infolge der Nähe der Elektroden nicht erreicht wird.

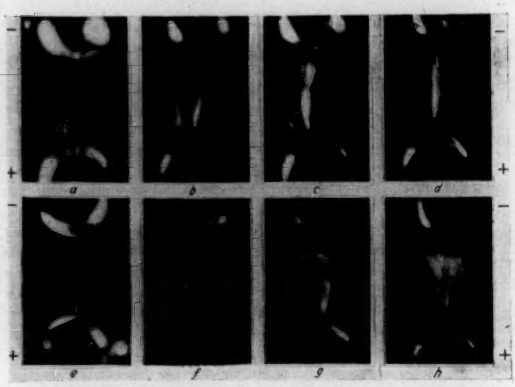


Abb. 7. Nebelkammeraufnahmen von Entladungsvorgängen. Kugelfunkenstrecke, 2,0 cm Durchmesser. Schlagweite $s = 2$ cm, $\mathfrak{E}_{max}/\mathfrak{E}_{min} = 2{,}5$, Spannung $U = 17{,}5$ kV, Stoßdauer $t = 4 \cdot 10^{-8}$ Sek., Druck $p = 275$ Tor, Luft

steigender Feldstärke, können wir allerdings im inhomogenen Feld das Vorlaufen zur näheren Elektrode nicht feststellen. Dagegen bietet das Feldstärkenminimum in der Mitte der Entladungsstrecke die Möglichkeit, die Kanäle abzustoppen. Wir müssen also gerade im inhomogenen Feld mit einer bevorzugten Entstehung an der Elektrodenoberfläche rechnen, zumal hier die höchste Feldstärke herrscht und die Entstehung der Kanäle, wie wir noch sehen werden, durch Erhöhung der Feldstärke sehr stark begünstigt wird.

Die Tatsache, daß die Kanäle von der Anode (oder irgendeiner Stelle der Entladungsstrecke) nach der Kathode vorwachsen können, hat uns bewogen, die Kanäle nicht als „Elektronenlawinen" in dem Sinne zu bezeichnen, daß ein an der Kathode ausgelöstes Elektron durch Stoßionisation einen Ionisierungskanal bildet. Wir müssen vielmehr wie im inhomogenen Feld mit einem Vorwachsen nach beiden Richtungen rechnen. Dabei macht allerdings die Erklärung des Vorwachsens nach der Kathode noch gewisse Schwierigkeiten. Die positiven Ionen können bei den kurzen Stoßzeiten keinesfalls zur Ionisierung beitragen. Andererseits dürften auch nicht genügend Elektronen vorhanden sein, die durch Hineinfallen in die Kanalspitze auf diese Weise den Ionisierungskanal nach der Kathode zu verlängern, wenn wir nicht einen zusätzlichen Ionisierungsvorgang annehmen, der vor der jeweiligen Kanalspitze immer neue Elektronen bevorzugt in Richtung der Feldlinien schafft. Ob man die Felderhöhung durch die Raumladung der Kanäle als Ursache für die weitere Elektronenauslösung annehmen darf, erscheint fraglich, da die Verzerrung in diesem Stadium nur verhältnismäßig gering ist.

Die übrigen Aufnahmen in Abb. 7 zeigen noch einige manchmal in Erscheinung tretende Eigenschaften der Kanäle: Das Ansetzen mehrerer Kanäle kurz vor Erreichen der Gegenelektrode (Abb. 7c, 7d) und das Querlaufen von Kanälen (Abb. 7g), sowie die besonders im letzten Bild (Abb. 7h) sichtbare starke Nebelbildung um die Kanäle, die vielleicht auf Photoionisierung zurückzuführen ist[6]). Wenn diese Annahme zutrifft, in einigen Fällen also eine sehr starke Photoionisierung vorhanden ist, könnte man daraus folgern, daß auch in den übrigen Fällen die Photoionisierung soweit wirksam ist, daß sie bei dem Vorwachsen eines Kanals zur Kathode die erforderlichen freien Elektronen vor der Kanalspitze erzeugt. Die bisherigen Versuche lassen aber noch keine Entscheidung der Frage in diesem Sinne zu.

In Abb. 8 sind noch zwei Kennlinien gezeigt, die uns einen unmittelbaren Aufschluß über die Entwicklung des Entladungsvorganges im homogenen Feld geben. Es ist hier Anfangspannung und Durchschlagspannung in Abhängigkeit von der Stoßdauer aufgetragen. Zunächst fällt das äußerst geringe Anwachsen der Anfangspannung mit Verkürzen der Stoßdauer auf. Im Gegensatz dazu zeigt die Durchschlagspannung eine merklich stärkere Zeitabhängigkeit. Berücksichtigen wir, daß der Beginn der Leuchterscheinung ungefähr mit

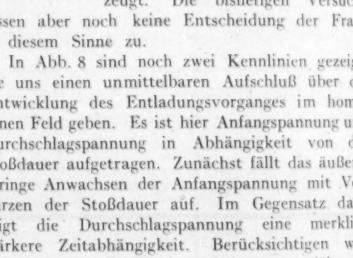


Abb. 8. Zeitabhängigkeit von Anfangs- und Durchschlagspannung im homogenen Feld. Schlagweite $s = 0{,}6$ cm, $\mathfrak{E}_{max}/\mathfrak{E}_{min} = 1{,}0$, Druck $p = 275$ Tor, Luft

der Anfangspannung, das Einsetzen der Spannungsabsenkung mit der Durchschlagspannung zusammenfällt, so läßt sich mit dem verschiedenartigen Verlauf der beiden Kennlinien eine Reihe der bisher vorhandenen Widersprüche in der Angabe von Verzögerungszeiten z. T. erklären, da diese einmal auf den im Oszillogramm sichtbaren Span-

[6]) Vgl. C. D. Bradley u. W. B. Snoddy, a. a. O.

nungszusammenbruch[7]), das andere Mal auf den Beginn einer Leuchterscheinung[8]) bezogen werden.

Auch über die Entwicklungszeit des Durchschlagvorganges gibt Abb. 8 einen Aufschluß. Legt man an die Entladungstrecke eine gleichbleibende Spannung an, so bedeutet dies in Abb. 8 eine Parallele zur Abszissenachse. Ihr Schnittpunkt mit der U_A-Kennlinie kennzeichnet den Zeitpunkt des Ionisierungsbeginnes bei dieser Spannung, ihr Schnittpunkt mit der U_D-Kennlinie den Durchschlagpunkt an. Wenn auch die Angabe bei dem äußerst flachen Verlauf der Kennlinien im Bereich der Anfangspannung vorläufig keinen Anspruch auf große Genauigkeit machen kann, so ist aus Abb. 8 doch zu entnehmen, daß die Entwicklungszeit in der Größenordnung von einigen 10^{-8} sec liegt.

Für die Beurteilung der Entwicklung des ganzen Entladungsvorganges ist noch die Tatsache wichtig, daß sich die Zahl der Kanäle mit wachsender Stoßzeit nur ganz wenig, dagegen äußerst stark mit der Höhe der Stoßspannung ändert. Eine Zunahme der Spannung von 5 v. H. über die Anfangspannung kann bereits die Kanalzahl von 1 auf 10 erhöhen. Bei einer derartigen Spannungsempfindlichkeit könnte allerdings bereits ein geringer Energieeintzug durch die zuerst entstehenden Kanäle und die dadurch an den Elektroden bewirkte Spannungsabsenkung eine weitere Ausbildung von Kanälen unterbinden. Man könnte auf diese Weise die geringe Zunahme der Kanalzahl mit der Stoßdauer erklären. Daß diese Erklärung aber nicht zutrifft, läßt sich ohne weiteres durch folgenden Versuch nachweisen. Wir haben vor die beiden Elektroden dünne Glasplatten gestellt und dadurch eine merkliche Spannungsabsenkung an den Elektroden verhindert oder sie doch sehr stark verringert. Es zeigt sich aber hier genau das gleiche Entladungsbild: Kanäle, deren Zahl mit der Spannung stark, mit der Stoßdauer kaum merklich steigt.

Dieses Anwachsen der Kanalzahl mit der Spannung läßt sich in keiner Weise mit der Vorstellung vereinbaren, daß die Ionisierungsvorgänge von lichtelektrischen oder durch sonstige Einstrahlung losgelösten Elektronen stammen, denn die Zahl dieser Elektronen ist nicht von der in der Entladungstrecke herrschenden Feldstärke abhängig. Außerdem ist die Zahl der Kanäle in jedem Fall wesentlich höher als die Zahl der während der betreffenden Stoßdauer einfallenden γ-Quanten, da bei der von uns benutzten γ-Strahlung nur bei jedem 1000. Stoß eine Elektronenauslösung hätte erfolgen dürfen[9]).

Die Annahme von an der Kathode angelagerten Elektronen genügt allein noch nicht, um die von uns gefundenen Abhängigkeiten zu erklären, man muß vielmehr bei diesen durch die Fremdstrahlung erzeugten und durch Anlagerung vor sofortiger Rekombination geschützten Elektronen eine verschieden starke Bindung bei der Anlagerung annehmen. Es werden dann um so mehr Elektronen wieder losgerissen, je höher die Feldstärke ist, wobei das Losreißen selbst stets in außerordentlich kurzer Zeit vor sich geht, so daß ein längeres Anlegen der Spannung praktisch keine weiteren Elektronen mehr befreit.

Mit den so gewonnenen Erkenntnissen können wir nunmehr bereits ein ziemlich vollständiges Bild von der Entwicklung des Durchschlagvorganges zeichnen, das mit der Ausbildung einzelner Ionisierungskanäle beginnt, mit der stärkeren Ionisierung in einem oder mehreren Kanälen sich fortsetzt und mit der Ausbildung des Funkenkanals in einem dieser Kanäle endet, der den anderen infolge der Spannungsabsenkung die Weiterentwicklung unmöglich macht. Bei sehr kurzen Stoßzeiten bzw. merklichen Überspannungen beschränkt sich die Entwicklung des Durchschlags im wesentlichen auf diesen Vorgang.

Mit dem Auftreten der Nebelspuren geht, wie bereits gesagt, das Auftreten von Leuchterscheinungen Hand in Hand. Es soll deshalb zum Schluß noch kurz auf die Frage eingegangen werden, in welcher Beziehung unsere Messungen zu früheren Untersuchungen stehen, die sich mit den beim Durchschlagvorgang auftretenden Leuchterscheinungen beschäftigen.

Die Untersuchungen der Funkenbilder von Rogowski und Tamm[10]) beziehen sich auf das Gebiet, in dem bereits ausgesprochene Spannungsabsenkung vorhanden ist, außerdem auf Drucke

[7]) H. Viehmann, Arch. f. Elektrotechn. **25** (1931), 253.

[8]) O. Burawoy, Arch. f. Elektrotechn. **16** (1926), 186; vgl. auch L. Binder, Elektrotechn. Zeitschr. **47** (1926), 1511.

[9]) Auch K. Buss und K. Masch [Arch. f. Elektrotechn. **25** (1934), 744] haben bereits festgestellt, daß ein Durchschlag erfolgen kann, obwohl während der Stoßzeit kein Elektron durch Fremdstrahlung ausgelöst sein konnte, und auf angelagerte Elektronen an der Kathodenoberfläche geschlossen.

Andererseits können natürlich bei entsprechend höherer Einstrahlung oder längerer Stoßdauer auch lichtelektrisch oder durch sonstige Fremdstrahlung ausgelöste Elektronen unmittelbar mitwirken oder überwiegend die Ionisierungskanäle bilden. Dabei kann dann sogar die Entladung durch die Häufung der Kanäle wieder mehr das Aussehen eines flächenhaften Stromüberganges gewinnen, bevor sich in einem der Kanäle der Durchschlagkanal entwickelt. Dies dürfte vor allem für den statischen Durchschlag zutreffen. Bei den von uns benutzten Stoßzeiten und Spannungen wären dagegen lichtelektrische Stromdichten von mindestens 10^{-9} Amp./cm² erforderlich, um als flächenhafter Stromübergang zu wirken.

[10]) W. Rogowski u. R. Tamm, Arch. f. Elektrotechn. **20** (1928), 625.

unterhalb 80 Tor, so daß diese Messungen mit den unseren nicht vergleichbar sind. Die Untersuchungen von Torok[11]) und später von W. Holzer[12]) scheinen sich erst auf das spätere Stadium der Temperaturionisation zu beziehen, doch zeigen einige Torokschen Bilder von Entladungen zwischen Kugeln bei genauerer Betrachtung noch eine feinere Struktur, die ähnlich der unserer Entladungsbilder im inhomogenen Feld ist (vgl. Abb. 7). Wir können deshalb diese Messungen als eine gewisse Bestätigung für die Gültigkeit unserer Ergebnisse auch für hohe Spannungen und große Schlagweiten auffassen. Die Untersuchungen mit der Kerrzelle[13]) scheinen sich ausgesprochen auf die Ausbreitung der Temperaturionisation in den bereits vorhandenen Kanälen zu beziehen, die mit verhältnismäßig geringerer Geschwindigkeit vor sich geht (vgl. auch Holzer, a. a. O., S. 679). Hingegen scheint die in der Arbeit von Förster[14]) behandelte Leuchterscheinung einer früheren Stufe des Durchschlags anzugehören, jedoch stimmen die dort über das Aussehen der Leuchterscheinung gemachten Feststellungen nicht mit den unsrigen überein, so daß wir keine eingehenderen Vergleiche ziehen können. Schließlich ist in diesem Zusammenhang noch die Untersuchung von Buss[15]) über die elektrodenlose Entladung zu erwähnen, die unserer Entladung mit zwischengeschalteten Glasplatten entspricht und ebenfalls Kanalstruktur aufweist. Da Buss mit verhältnismäßig hohen Überspannungen und langen Stoßzeiten gearbeitet hat, erhält er, ganz im Sinne unserer Meßergebnisse, eine sehr hohe Kanalzahl (rund 100) und bereits im Oszillogramm feststellbare Spannungsabsenkung an den Elektroden.

Es ist im Rahmen dieser Mitteilung nicht möglich, noch auf die zahlreichen theoretischen Arbeiten einzugehen, die sich bisher mit der Entwicklung des Durchschlagvorganges insbesondere im homogenen Feld beschäftigt haben. Wir glauben aber mit dem vorliegenden Bericht gezeigt zu haben, daß sich die verschiedenen Vorhersagen keineswegs in allen Punkten bestätigen und daß die bisherigen Vorstellungen die Entwicklung des Durchschlagvorganges noch nicht in völlig befriedigender Weise beschreiben.

Herrn Prof. Dr. W. O. Schumann sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir auch an dieser Stelle für Unterstützung der Arbeit.

Zusammenfassung

Die bekannte, in Kanälen oder Büscheln verlaufende Vorentladung bei Spitzen- und Drahtelektroden wird noch bis zum streng homogenen Feld nachgewiesen als eine dem Durchschlag vorangehende Entladung in einzelnen Kanälen, deren Zahl von der Spannungshöhe stark, von der Stoßdauer dagegen nur wenig abhängt. Die bei Spitzen so ausgeprägten Polaritätsunterschiede im Aussehen und in der Vorwachsgeschwindigkeit verschwinden mit Annäherung an das homogene Feld mehr und mehr unter gleichzeitiger merklicher Zunahme der durchschnittlichen Vorwachsgeschwindigkeit. Es gehen dann sowohl von der Kathode als auch von der Anode kanalförmige Entladungen aus, die den Kanälen an positiven Spitzen sehr ähnlich sind. Die bisher übliche Vorstellung einer von der Kathode ausgehenden Elektronenlawine als Einleitung des Durchschlagvorganges dürfte damit keine ausschließliche Geltung mehr haben.

(Eingegangen am 16. Oktober 1935)

11) J. J. Torok, Journ. Amer. Inst. Electr. Eng. **47** (1928), 177.
12) W. Holzer, Zeitschr. f. Phys. **77** (1932), 676.
13) L. v. Hamos, Ann. d. Phys. [5] **7** (1930), 857; F. G. Dunnington, Phys. Rev. **38** (1931), 1535.
14) W. Förster, Zeitschr. f. Phys. **13** (1932), 182.
15) K. Buss, Arch. f. Elektrotechn. **26** (1932), 261.

Röntgenmessungen an Diamanten

Von M. Renninger, Stuttgart

(Aus dem Institut für theoretische Physik der Technischen Hochschule)

Inhalt: Intensitätsmessungen des „verbotenen" (222)-Reflexes an ausgebildeten Oktaederflächen von verschiedenen Diamanten. Daraus Ermittlung eines Wertbereichs für den Strukturfaktor dieses Reflexes.

Das Auftreten der „verbotenen" (222)-Interferenz des Diamanten ist der direkteste bekannte Beweis für eine nicht kugelsymmetrische Ladungsverteilung von Atomen. Eine genaue Kenntnis ihrer Stärke oder besser ihres Strukturfaktors, der Streuamplitude der Einheitszelle, wäre ein wichtiger Schritt zur Ermittlung dieser Ladungsverteilung, und damit zu wertvollen Aufschlüssen über die Art der Kristallbindung des Diamanten. Auf jeden Fall aber werden irgendwelche Berechnungen über diese Kristallbindung, wie die eben im Erscheinen begriffenen von Ewald und Hönl[1]), an einem experimentell genau bekannten (222)-Strukturfaktor einen willkommenen Prüfstein haben.

Veröffentlicht sind Intensitätsmessungen von (222) bis jetzt an zwei Stellen;

1. W. H. Bragg[2]) maß an kugelförmig begrenzten Einkristallen mit der „Bademethode" die relativen Intensitäten einer größeren Zahl von Reflexionen, darunter auch (222).

2. Alice Armstrong[3]) führte Messungen an sehr feinem Pulver aus. Die normalen Reflexe ergaben sich in ungefährer Übereinstimmung mit

1) P. P. Ewald u. H. Hönl, Ann. d. Phys.
2) W. H. Bragg, Proc. Phys. Soc. London **33** (1921), 304.
3) A. H. Armstrong, Phys. Rev. **34** (1929), 1115.

dem Hartreeschen Atomfaktorverlauf des Kohlenstoffatoms[4]). Für (222) fand sie aber einen Strukturfaktorwert von einer mit den Braggschen Messungen kaum verträglichen Höhe, während vorher Ponte[5]) bei ähnlichen Messungen mit sonst ähnlichen Ergebnissen an etwas gröberem Pulver den Reflex überhaupt nicht feststellen konnte.

Es dürfte deshalb nicht ungerechtfertigt sein, zu versuchen, diesem Pulverergebnis durch neue Messungen am Einkristall einen Vergleichswert gegenüber zu stellen, denn die Braggschen Messungen dürften für Rückschlüsse auf Strukturfaktoren doch ziemlich schlecht geeignet sein aus zwei Gründen:

1. Die Intensität der Röntgenreflexe ist in sehr hohem Maße abhängig von der Güte des Kristallwachstums. Sie unterscheidet sich im allgemeinen um ein Mehrfaches für die beiden Extremfälle, den Idealkristall einerseits, den (vollkommenen) Mosaikkristall andererseits. Wenn nun auch aus den Braggschen Messungen hervorzugehen scheint, daß die untersuchten Diamanten dem „idealen" Extrem näher stehen als dem anderen, so bleiben sie doch von einer quantitativen Realisierung der Intensitätsgesetze für den Idealkristall weit entfernt. Sie erlauben also sicher nicht mehr als eine größenordnungsmäßige Abschätzung des (222)-Strukturfaktors, zumal da hierzu ein Vergleich von Reflexen sehr verschiedener Intensität notwendig ist.

2. Ein weiterer Grund liegt in dem unbestimmten Einfluß der Kristallform auf die Intensitäten. Wenn die Kristalle bei Bragg auch kugelförmig waren, so läßt sich doch nicht, wie es vielfach geschieht, sagen, daß deshalb der Einfluß auf alle Interferenzen derselbe sei. Zugegeben, in Abhängigkeit vom Ablenkungswinkel wird er wohl monoton verlaufen, aber für Reflexionen sehr verschiedener Intensität wird er sich, auch unter einem und demselben Winkel, wesentlich verschieden äußern. Damit erhöht sich die Unsicherheit für Rückschlüsse auf Strukturfaktorverhältnisse aus Intensitätsverhältnissen noch weiterhin.

Eine Umgehung solcher Schwierigkeiten ist zu erhoffen:

1. Durch Absolutmessungen, die einen Einblick in den Vollkommenheitsgrad der untersuchten Kristalle gewähren.

2. Durch Schaffung definierter Bedingungen bezüglich der Kristallform. Solche sind z. B. gegeben bei symmetrischer Braggreflexion an einer ausgedehnten ebenen Kristallfläche, die auch theoretisch sowohl für den Ideal- als für den Mosaikkristall völlig zugänglich ist.

Unter Erfüllung dieser Bedingungen neue Messungen am verbotenen Reflex vorzunehmen, stellte ich mir zur Aufgabe. Zielsetzung war somit: Absolutbestimmung der Reflexionsintensität von (222) und — zur Kontrolle der Wachstumsgüte — anderer Oktaederreflexe an Oktaederflächen[6]). Ein günstiger Umstand hierfür ist die Tatsache, daß diese Flächen beim Diamanten häufig als Spaltflächen oder natürliche Wachstumsflächen ausgebildet sind.

Es wurde weiche Strahlung gewählt, Cu-K_α, da mit solcher bei der immerhin ziemlich beschränkten Größe der zur Verfügung stehenden Diamanten am leichtesten sichere Versuchsbedingungen zu erreichen waren, vor allem Vermeidung von Durchsetzung der Kristalle durch die einfallende Strahlung und damit Verlust an reflektierter Intensität.

Dieser Vorteil wird freilich erkauft mit einer sehr beschränkten Auswahl der zur Verfügung stehenden Oktaederreflexe. Es tritt nämlich bei dieser Wellenlänge nur (111) neben (222) auf.

Nun zu den Versuchen: Die Strahlung der Cu-Röhre wird mit einem Kalkspatkristall monochromatisiert. Das reflektierte Bündel fällt auf die zu untersuchende Kristallfläche. Beide Kristalle sind justiert auf einem schon früher beschriebenen[7]) Doppelspektrometer, das sich als gut brauchbar erwies auch für diese nicht eigentlich doppelspektrometrischen[8]) Messungen. — Der zweite Kristall, hier also der Diamant, wird an einem Arm mit Mikrometerspindel langsam durch den Reflexionswinkelbereich gedreht, wobei in jedem Augenblick die gesamte reflektierte Leistung in der unter dem mittleren Ablenkungswinkel feststehenden Ionisationskammer zur Messung kommt. Geändert gegen früher ist die Versuchsanordnung jetzt insofern, als die Aufzeichnung der Reflexionskurven automatisch erfolgt. Die Ionisationsströme werden mit Elektrometerröhre verstärkt und mit Galvanometer photographisch registriert. Spindel für die Kristalldrehung und Registrierschlitten werden getrennt angetrieben von je einem der kleinen AEG-Synchronmotoren für Zeitlaufwerke. Die Übersetzung des Motors für die Kristalldrehung besorgt ein Stahldrahtzug, der die Drehgeschwindigkeit des Kristalls in weiten Grenzen zu variieren gestattet.

Aufgezeichnet auf das Registrierpapier werden also direkt Reflexionskurven, reflektierte Leistung

[4]) Verglichen von G. W. Brindley, Phil. Mag. **9** (1930), 204. Spätere Veröffentlichungen [R. W. James u. G. W. Brindley, Phil. Mag. **12** (1931), 81; G. W. Brindley, Proc. Roy. Soc. **140** (1933), 301] geben jedoch einen wesentlich anderen, offenbar verbesserten Atomfaktorverlauf, der die Übereinstimmung mit Armstrong in den niederen Ordnungen stark verschlechtert.

[5]) M. Ponte, Phil. Mag. **3** (1927), 195.

[6]) „Intensität" von Röntgeninterferenzen bedeutet hier und im folgenden den bekannten Begriff des „Integralen Reflexionsvermögens" (Dimension eines Winkels).

[7]) M. Renninger, Zeitschr. f. Krist. **89** (1934), 344.

[8]) Das Wesen des Doppelspektrometers liegt ja bekanntlich im Arbeiten mit einem Paar gleicher Kristallflächen unter ganz speziellen Justierungsbedingungen. Hier dient der erste Kristall lediglich zur Vormonochromatisierung.

in Abhängigkeit von der Kristallstellung. Ihre Fläche ist ein Maß für das gesuchte Reflexionsvermögen. Da aber Absolutwerte bestimmt werden sollen, wird vor und nach jeder Registrierung der Kristall aus dem Strahlengang weggeklappt und die vorher auf ihn aufgefallene Strahlungsleistung ein Stück weit registriert. Das gesuchte Reflexionsvermögen ergibt sich dann also einfach als das Verhältnis der Kurvenfläche zu der beiderseits vermerkten Primärstrahlleistung, wenn der Abszissenmaßstab in absolutem Winkelmaß geeicht ist.

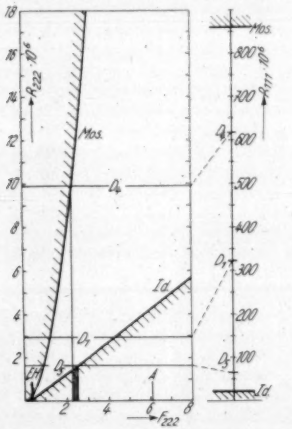


Abb. 1
Integrales Reflexionsvermögen $\bar{R}$ von (222) und (111) theoretisch und experimentell

F_{222} = der unbekannte (222)-Strukturfaktor,
D_1, D_4, D_5 = Meßwerte an 3 Diamanten,
//// = der durch die Meßwerte eingeschlossene mögliche Bereich von F_{222},
EH = Theoretischer F_{222}-Wert von Ewald-Hönl,
$A = F_{222}$-Meßwert von Armstrong.

Die größte Schwierigkeit der Messung bestand in der genauen Justierung der Diamanten. Der Strahl, der bei weggeklapptem Kristall in der Ionisationskammer als Primärleistung zur Messung kommt, muß natürlich bei der Aufnahme der Reflexionskurve vollständig von der untersuchten Kristallfläche aufgefangen werden, mehr noch, auch die gesamte reflektierte Strahlung muß zu derselben Fläche wieder austreten (auch die nach Maßgabe der Absorption aus größerer Tiefe kommende).

Die Messungen erfolgten an vielen und möglichst verschiedenartigen Diamantexemplaren, da, wie wir nachher sehen werden, der gesuchte Strukturfaktor von (222) sich um so enger einschließen läßt, je größer die Mannigfaltigkeit in der Wachstumsgüte der zur Messung gekommenen Kristalle ist. Die Firma Joh. Urbanek, Frankfurt a. M., hat in dankenswerter Weise eine Anzahl von Steinen mit größeren Oktaederflächen, teils Wachstumsflächen, teils Spaltflächen, leihweise zur Verfügung gestellt.

Die Ergebnisse betrachten wir am besten an Hand der Abbildung. Es ist dort, im linken Teil, aufgetragen als Abszisse der noch unbekannte Strukturfaktor F_{222}[9]), als Ordinate das Reflexionsvermögen $\bar{R}_{222}$. *Id* und *Mos* sind die beiden theoretischen Extremkurven, für den Idealkristall einerseits, den Mosaikkristall andererseits, die die bei jedem Strukturfaktorwert möglichen Werte von $\bar{R}_{222}$ einschließen. Wie ja bekannt, ist der Verlauf des Reflexionsvermögens mit dem Strukturfaktor für den Idealkristall linear, den Mosaikkristall quadratisch[10]).

Im rechten Teil der Abbildung sind noch auf einer besonderen Achse eindimensional die Reflexionsintensitäten von (111) aufgetragen. Den beiden eingezeichneten theoretischen Extremwerten *Id* und *Mos* liegt der Hartreesche Atomfaktor für Kohlenstoff zugrunde.

In diese Abbildung sind nun einige der wichtigsten und zuverlässigsten der experimentell gefundenen $\bar{R}_{222}$-Werte eingetragen durch horizontale Linien. Von diesen führen nach rechts gestrichelte Linien zu den $\bar{R}_{111}$-Werten an jeweils denselben Diamanten.

D_5 war ein schöner Oktaeder mit prachtvoll ausgebildeten Wachstumsflächen, D_1 eine Spaltfläche und D_4 eine Wachstumsfläche von einem sehr schlecht gewachsenen Kristallexemplar. Sämtliche übrigen gemessenen Werte liegen zwischen D_4 und D_5. Es ist zu sehen, daß D_4 und D_5 weitgehende Annäherungen an die beiden Extremfälle darstellen, wie die (111)-Werte zeigen[11]).

[9]) Der Strukturfaktor ist definiert als Verhältnis der Streuamplitude der Einheitszelle zu der eines klassisch streuenden Elektrons. Er hat somit die Bedeutung einer Art „effektiver Elektronenzahl".

[10]) Ganz links, ungefähr bei $F_{222} = 0{,}4$, würden Gerade und Parabel sich schneiden. Diesem Schnittpunkt kann natürlich keine physikalische Realität zuzuschreiben sein. Die Mosaikintensität muß überall größer sein als die Idealintensität, da bei ihr ja jeder Extinktionseinfluß fehlt. Die Lösung liegt darin, daß die Gerade sich auf den nichtabsorbierenden ausgedehnten Idealkristall bezieht. Der Fehler infolge Nichtberücksichtigung der Absorption, bei größeren Strukturfaktoren durchaus ohne Bedeutung, wird bei den ganz kleinen Strukturfaktoren ausschlaggebend, denn dort wird auch für den Idealkristall die Absorption neben der Extinktion beherrschend und beschränkt die Dicke der reflektierenden Schicht. Bei Absorptionsberücksichtigung biegt die Gerade nach unten aus und bleibt unterhalb der Parabel.

[11]) Das nicht ohne weiteres verständliche Ergebnis, daß bei D_1 und D_5 der schwache Reflex (222) näher beim idealen Extrem zu liegen scheint als der starke (111), läßt sich durch die Annahme einer unvollkommenen Oberflächenschicht auf einem regelmäßiger gebauten Kristallinnern erklären. Nachgewiesen ist eine solche Schicht ja schon bei vielen Kristallen. (Doppelte Laueflecke, Kristallverbesserung durch Abätzen.)

Wie kommen wir nun aus diesen weit auseinanderfallenden Meßwerten zu Schlüssen über den richtigen F_{222}-Wert? Folgende Überlegung ermöglicht dies: Jeder gemessene R_{222}-Wert ist mit einem gewissen Wertebereich des Strukturfaktors verträglich. Nun sieht man, gerade durch das weite Auseinanderfallen der Meßwerte ist der mit ihnen allen verträgliche F-Bereich ziemlich eingeengt. Der vollkommenste gemessene Kristall, D_3, bestimmt einen Maximalwert, der unvollkommenste, D_4, einen Minimalwert. Der richtige (222)-Strukturfaktor liegt also mit ziemlicher Sicherheit in der Gegend von 2,1—2,6 [unter Berücksichtigung der Genauigkeitsgrenzen[12])]. — Der von Armstrong gefundene Wert liegt wesentlich höher, bei 6,1. Da nicht gut eine Fehlerquelle denkbar ist für die durch meinen Meßwert an dem schönen Oktaeder D_5 gegebene obere Grenze, so ist die Diskrepanz noch unerklärlich. Auch bei Armstrong könnte die einzige eventuell denkbare Fehlerquelle in dem durch Vergleich mit NaCl erfolgten Anschluß ihrer Meßwerte an die absolute Skala liegen.

Aus dem vorläufigen Ergebnis der Ewald-Hönlschen wellenmechanischen Berechnung der Ladungsverteilung folgt ein F_{222}-Wert von 0,3—0,4. Dieser jedenfalls wird also vom Experiment nur knapp größenordnungsmäßig bestätigt. Die Messungen wären einfacher gewesen, wenn sie ihn hätten bestätigen dürfen, da in diesem Gebiet, wo „Ideal"- und „Mosaik"-Kurve einander so nahe kommen, der Unsicherheitsfaktor bezüglich des Ausmaßes der Kristallunvollkommenheit von weit untergeordneterer Bedeutung gewesen wäre.

Jedenfalls dürften die Versuche gezeigt haben, daß der mit ihnen beschrittene Weg zur Bestimmung der Streuamplitude des verbotenen Reflexes sich als gangbar erweist. Sie haben ein erstes Ergebnis von einiger Zuverlässigkeit geliefert und damit zur Kenntnis der Ladungsverteilung im Gitter beigetragen.

[12]) Die Sicherheit der unteren Grenze dürfte etwas geringer sein als die der oberen, da die Fläche von D_4 ziemlich uneben war, was möglicherweise infolge ungenügender Realisierung des symmetrischen Braggfalls die Messung etwas fälschte. Wünschenswert wären noch weitere Messungen an dieser Fläche, nachdem sie eben abgeschliffen worden ist. Denn Abschleifen erhöht außer der Beseitigung der Unebenheiten erfahrungsgemäß die Mosaikstruktur von Kristallen. Leider konnte es bis jetzt noch nicht ausgeführt werden.

(Eingegangen am 24. Oktober 1935)

Röntgeninterferenz bei Berührung von Strahlenquelle und Kristall

Von H. Seemann, Freiburg i. Br.

Inhalt: Der in die Röntgenoptik übertragene Reziprozitätssatz (Vertauschung von Lichtquelle und Aufpunkt) läßt sich mit Hilfe eines durch Kathodenstrahlen erregten Realkristalls nicht beweisen wegen der immer vorhandenen Mosaikstruktur, denn man kann bei Benutzung der bisher verwendeten Methoden nicht unterscheiden, ob die beobachteten Interferenzerscheinungen (Reflexlinien und Schwächungslinien) im Gitterbereiche jedes einzelnen als ideal angenommenen Mosaikelementes zustande kommen und sich dann in der bekannten erstaunlichen Genauigkeit translatorisch summieren oder ob ein Mosaikelement für alle benachbarten nur als Strahlenquelle oder nur als Interferenzgitter wirkt, ob also die Mosaikelemente sich nur gegenseitig beleuchten und spiegeln, nicht aber jedes in sich selbst. Es wird experimentell gezeigt, daß man die bisher bei selbstleuchtenden Realgittern (sogenannten Einkristall-Antikathoden) gefundenen Interferenzen unvergleichlich klarer und vollständiger erhält bei getrennten, aber in nächste Nähe, ja sogar bis zum Kontakt gebrachten Strahlern und Interferenzgittern, wenn also die Vertauschung von Strahlenquelle und Aufpunkt a priori nicht eintreten kann.

Die Anregung zur Nachprüfung der von Rutherford und Da Andrade 1914[1]) an Gammastrahlen gefundenen Interferenzschwächung der unabgelenkten Primärstrahlung gaben gewisse, von Clark und Duane 1922[2]) beobachtete Röntgenreflexe in gewöhnlichen Spektren, die irrtümlich der Interferenz der sekundär erregten Fluoreszenzstrahlung des Spektrometerkristalls zugeschrieben wurden. Da es sich hier um die fundamentale Frage der Interferenz eines Gitters im Fluoreszenzlicht der eigenen, nicht kohärent strahlenden Atome handelte, also um die Vertauschbarkeit von Quellpunkt und Aufpunkt, wurden die Versuchsbedingungen Clarks und Duanes von mehreren Seiten nachgebildet, sämtlich mit negativem Resultat.

W. Kossel äußerte schon 1924[3]) grundsätzliche Bedenken gegen die Deutung der genannten Verfasser als Spektrallinien, u. a. auch aus Intensitätsgründen. Letzteres Argument erklärte Verfasser 1926[4]) für das wichtigste der von Kossel genannten, gestützt auf ältere experimentelle Erfahrungen an einer großen Zahl von Röntgenspektralaufnahmen an Kristallen mit Fe-, Cu-, St-, Ba-, Pt- und Pb-Komponenten und zeigte darüber hinaus rechnerisch, daß die Intensitätsverhältnisse bei verschiedenen Abständen des Kristalls vom Objekt einerseits und vom Präparat andererseits als Kriterium für die Differenzierung der primären und sekundären Interferenzen nutzbar gemacht werden können. (Inten-

[1]) E. Rutherford u. Da Andrade, Phil. Mag. **27** (1914), 854; **28** (1914), 262.
[2]) G. L. Clark u. W. Duane, Journ. Opt. Soc. Amer. **8** (1922), 90.
[3]) W. Kossel, Zeitschr. f. Phys. **23** (1924), 278—285.
[4]) H. Seemann, Zeitschr. f. Phys. **35** (1926), 732 bis 742.

sitätsabnahme proportional v oder v^2, z. B. Unterscheidung der Comptonlinien von den unveränderten Linien.) Erst bei Annäherung des Primärbrennflecks bis in nächste Nähe des Gitters könnten daher merkliche Eigenstrahlungsinterferenzen bei gewöhnlichen Spektrometeranordnungen beobachtbar werden. Außerdem wies er darauf hin, daß die bei selbstleuchtenden Gittern zu erwartenden Linien keineswegs die Form einfacher Spektrallinien besäßen wie die bei Clark und Duane beobachteten, sondern die der später von ihm „Weitwinkeldiagramme" [5]) genannten Kurvenscharen, die eine Verlängerung der einzelnen Linien der „vollständigen Spektraldiagramme" [6]) darstellen (vgl. Abb. 2).

Auch diese Ausführungen stützen sich auf experimentelle Beobachtungen, die bei der Ausbildung der Weitwinkeldiagramme gemacht worden waren. Letztere lassen sich nur bei großer Annäherung der Strahlenquelle an den Kristall in ihrer vollen Ausdehnung erzeugen. Bei kleinen Kristallen muß sogar fast Berührung der strahlenden Metallschicht mit dem Kristall stattfinden. Hier war also die von Kossel 1924 vorgeschlagene und kürzlich [1935[7]]) ausgeführte „Einkristall-Antikathode" oder, optisch ausgedrückt, das „selbstleuchtende Interferenzgitter" schon geometrisch nahezu realisiert, und es soll gezeigt werden, daß beim Übergang von dieser räumlichen Annäherung zur Verlegung des Strahlers in das Innere des realen Gitters keine neuen interferenzoptischen Bedingungen geschaffen werden. Es muß bezweifelt werden, daß die von Kossel bisher ausgeführten direkten Erregungen des Interferenzgitters durch einfallende Kathodenstrahlen mehr aussagen über die Vertauschbarkeit von Aufpunkt und Quellpunkt als etwa die Belegung eines beliebigen Kristalls mit einer von Kathodenstrahlen erregten Metallfolie von einigen μ Dicke, wobei es unwesentlich ist, ob die Kathodenstrahlen die Folie ganz oder nur teilweise durchdringen.

Zwei Gründe sind es, die zu diesen Schlüssen führen: die unvermeidliche Mosaikstruktur und die momentane Wärmekonzentration des einzelnen gebremsten Elektrons auf äußerst kleine Gitterbereiche, die zu sehr starker Dislokation des strahlenden Atoms im Kristallverband führen muß. Die Folge dieser intensiven Wärmeschwingung des einzelnen elementaren Strahlers, dessen Nichtkohärenz mit allen Nachbarstrahlern sich aus seinem Fluoreszenzcharakter ergibt, ist die, daß er außerdem noch dem Interferenzprozeß seiner eigenen Strahlung phasenfremd wird, ebenso wie ein als Fremdkörper im Innern des Gitters strahlender Quellpunkt, z. B. ein Metallatom, das in den Kristall hinein diffundiert oder in ihm ausgeschieden ist.

Auf experimentell sicherem Boden steht der Einwand der Mosaikstruktur des realen Gitters. Auch ein selbstleuchtendes Mosaikelement ist phasenfremd gegenüber den anderen Mosaikelementen, gleichgültig, ob letztere auch selbst strahlen oder nicht. Die strahlenden Elemente der obersten Kristallschicht bei den Kosselschen Anordnungen spiegeln sich in den sie umgebenden Elementen ebenso wie eine auf dem Kristall aufgebrachte Metallhaut, die mit Kathodenstrahlen erregt wird. Sie interferieren infolge ihrer phasenfremden Mosaiklage (Verdrehung um einige Bogensekunden aus der „mittleren" Gitterlage) mit den gespiegelten Wellen nicht merklich. Aber auch wenn man die Metallfolie im Abstand von einigen μ vom Kristall anbringt, wie es Verfasser gleichfalls ausgeführt hat, besteht kein nachweisbarer Unterschied der Interferenzprozesse gegenüber den im selbstleuchtenden Gitter mit Mosaikstruktur auftretenden, da die Dicke der „wirksamen Schicht" (Eindringungstiefe) gleichfalls mindestens nach μ zählt, besonders bei den typischen Mosaikkristallen, die Kossel durchweg benutzt.

Anders ausgedrückt: Beide Arten der Welleneinführung in das Gitter, die Kosselsche mit wirklich selbstleuchtendem Gitter und die des Verfassers mit Beleuchtung des Gitters aus molekularem oder mikroskopisch kleinem Abstand mittels Fremdstrahlers, sagen über die Vertauschbarkeit von Quellpunkt und Aufpunkt gleich wenig aus, weil die interferierenden Mosaikschichten und auch die Wärmebewegung der vom Elektron getroffenen Atome ein interferenzfähiges gemeinsames Wellenfeld nicht auftreten lassen.

Die Kosselschen Linien, die noch dazu von Primärstrahlen in sehr großer Intensität überlagert sind, lassen bisher keine Unterschiede gegenüber den vom Verfasser erzeugten vollständigen Spektraldiagrammen erkennen, die zu der Annahme zwängen, daß die einzelnen selbststrahlenden Mosaikelemente mit sich selbst interferieren und alle zusammen die Linien entwerfen. Mit der gegenseitigen Bestrahlung der Elemente, wobei die Quellpunkte eines einzelnen Elementes sich in einer sehr großen Zahl anderer Elemente spiegeln und die Reflexe mit derselben Genauigkeit zusammenfallen, sind die wenigen beobachteten Linien Kossels ebenso gut erklärt. Bisher sind auch noch keine Kriterien angegeben worden, mit deren Hilfe diese beiden interferenzoptisch verschiedenen Vorgänge unterschieden werden könnten.

Unter keinen Umständen darf die Mosaikstruktur bzw. die polykristalline Natur aller der von Kossel benutzten, wie überhaupt aller Realkristalle unberücksichtigt bleiben. Die Einkristallantikathode existiert so lange nicht, als kein leitender Einkristall als solcher erwiesen ist. Welche umstürzenden Auswirkungen die Mosaikstruktur gegenüber der Idealstruktur praktisch hat, geht aus der um viele

[5]) H. Seemann, Ann. d. Phys. (5) **7** (1930), 633—648.
[6]) H. Seemann, Ann. d. Phys. (5) **8** (1930), 793—824.
[7]) W. Kossel, V. Loeck u. H. Voges, Zeitschr. f. Phys. **94** (1935), 139—144.

Größenordnungen erhöhten Eindringungstiefe hervor[8]). Bei Idealkristall dürfte sie unabhängig von Wellenlänge und Ordnung nur nach μ gemessen werden, selbst bei sehr guten Realkristallen beträgt sie je nach Wellenlänge jedoch Millimeter bis Zentimeter. Auch der vorliegende Fall ist ein Schulbeispiel für die optische Bedeutung der Mosaikstruktur.

Es handelt sich um dieselbe grundsätzliche Schwierigkeit[9]) für die mathematische Behandlung wie bei der Brechung und Rauminterferenz. Auch dort ist die brechende Oberflächenhaut so winzig gegenüber der rauminterferierenden Schicht des Realkristalls, daß beide nicht mehr als gekoppelt betrachtet werden dürfen. Von einer „Abweichung vom Braggschen Gesetz" kann also im Realkristall nicht gesprochen werden. Es treten zwei praktisch getrennte Erscheinungen auf, die sich je nach Lage der brechenden Schicht zur Interferenzrichtung optisch addieren. Es läge viel näher, die Rauminterferenz mit ihren wenigen Glanzwinkelrichtungen als „Abweichung vom Snelliusschen Gesetz" zu behandeln, da letzteres in dem ganzen Winkelbereich Gültigkeit hat, in dem Interferenzen auftreten und Brechung auch bei den kürzesten Röntgenwellenlängen beobachtet worden ist.

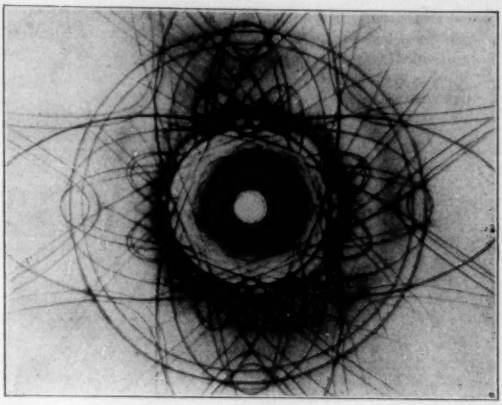


Abb. 3. Weitwinkeldiagramm von Steinsalz in der Stellung der Abb. 4

Abb. 2. Steinsalzdiagramm, in der Anordnung der Abb. 1 aufgenommen. Die nicht wiedergegebene linke Hälfte des Diagramms ist von Primärstrahlung überlagert

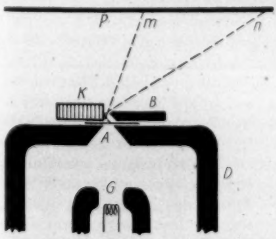


Abb. 1. Anordnung des Kristalls unmittelbar auf dem Antikathodenfenster A der Seitz-Röhre D aufliegend zwecks Aufnahme eines Diagramms von der Art der Abb. 2

Die experimentellen Grundlagen der obigen Betrachtungen sind die folgenden. Abb. 1 zeigt eine Anordnung des Kristalles K vor der kreisförmigen Folienantikathode A einer Seitz-Röhre GD, bei der die reflektierte Kristallfläche an einer Ecke nur durch die Cu-Foliendicke von 0,01 mm vom Brennfleck getrennt, ist und der übrige Teil der Fläche zunehmend bis zu 3 mm Abstand besitzt. Die Schneide B blendet das durch A hindurchtretende Primärbündel so ab, daß dieses nur die linke Hälfte der photographischen Platte P treffen kann. Die Linien sind Teile der Kurve eines Weitwinkeldiagramms und um so länger, je genauer sie der Schneide B parallel laufen. Ihre Breite entspricht mit großer Genauigkeit der durch die Breite von A und die Lage von K und B gegebenen Projektion auf P, wie das Diagramm Abb. 2 zeigt.

Abb. 3 ist ein Weitwinkeldiagramm von Steinsalz in der Stellung der Abb. 4. Der Brennfleck F strahlt nur nach dem Kristall zu aus. Die an den zur Oberfläche um S geneigten Strukturflächen reflektieren eine monochromatische Strahlung nur längs der Kegelmäntel $B''\,W\,A''\,X$ und $A'\,U\,B'\,V$ auf den in $U\,X$ parallel zur Kristalloberfläche liegenden photographischen Film, durch dessen durchbohrte Mitte die spitze Röntgenröhre R von oben her bis nach F reicht. Auf den Diagrammen von Kossel und besonders vollständig auch auf den von G. Borrmann[10]) aufgenommenen, deren Kri-

[8]) H. Seemann, Zeitschr. f. Phys. **73** (1931), 87—106.
[9]) H. Seemann, Phys. Zeitschr. **35** (1934), 329—336.
[10]) G. Borrmann, Die Naturwiss. **23** (1935), Heft 34.

stalle mit Röntgenstrahlen erregt wurden, sind die in Abb. 4 gezeichneten Bogenabschnitte DV-EW erkennbar. Daß eine solche Fülle von schwachen

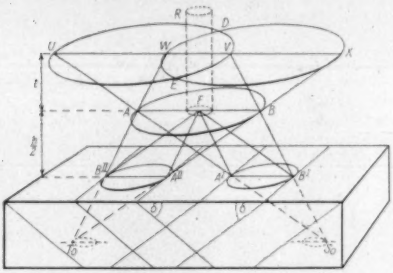


Abb. 4. Strahlengeometrie eines Weitwinkeldiagramms nach Art der Abb. 3 gemäß der Originalarbeit des Verf. von 1930. Der gestrichelte Zylinder RF stellt die dünne röhrenförmige Verlängerung der Anode dar, durch die das Kathodenstrahlbündel bis nach F geleitet wird, wo es auf eine Metallfolie, die als Fenster dient, auftrifft. Von dort können die Röntgenstrahlen nur nach unten ausstrahlen. Der in der Ebene $UDXE$ liegende Film besitzt eine Bohrung, durch die RF hindurchtritt. Der Abstand von F bis zur Kristalloberfläche kann bis fast zur Berührung verringert werden

und schwächsten Kurvenscharen, wie sie in Abb. 3 und 5 erschienen sind, auch bei den von Primärstrahlen mit 75 v. H. der Gesamtschwärzung überlagerten Diagrammen selbstleuchtender Kristalle sichtbar gemacht und darüber hinaus auch quantitativ ausgewertet werden könnten, erscheint ausgeschlossen, da sie auch in Abb. 3 und 5 nur durch Ausnutzung aller photographischen Kopiervorteile so deutlich zum Vorschein gebracht werden konnten, obwohl keinerlei Überlagerung mit Primärstrahlen vorhanden ist. Abb. 5 unterscheidet sich von Abb. 3 nur durch anderen Abstand des photographischen Films vom Brennfleck und Kristall (Steinsalz).

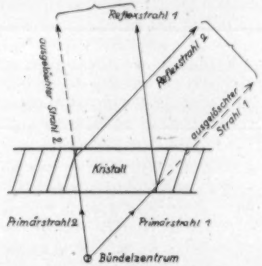


Abb. 6. Anordnung des Strahlenzentrums (Brennflecks) in einigen Millimetern Abstand vom Kristall zwecks Aufnahme eines Diagramms wie in Abb. 7

Die bisherigen Erörterungen betreffen nur die Interferenzmaxima, die bei gewöhnlichen Diagrammen allein in Erscheinung treten, während die unabgelenkten Primärstrahlen sorgfältig abgeblendet oder von vornherein so emittiert werden müssen, daß die photographische Platte nicht getroffen werden kann, wie zum Beispiel bei der Anordnung von Abb. 4. Da bei den selbstleuchtenden Gittern eine solche Trennung der im Kristall erzeugten Primärstrahlung von der reflektierten grundsätzlich nicht möglich ist, muß auch die Interferenzschwächung aller der Primärstrahlen in den Kreis der Betrachtungen gezogen werden, die das Gitter unter Reflexwinkeln durchdringen, aber im Gegensatz zu der eingangs erwähnten Anordnung Rutherfords und Da Andrades bei kleinstem Abstand der außerhalb liegenden Strahlenquelle vom Kristall.

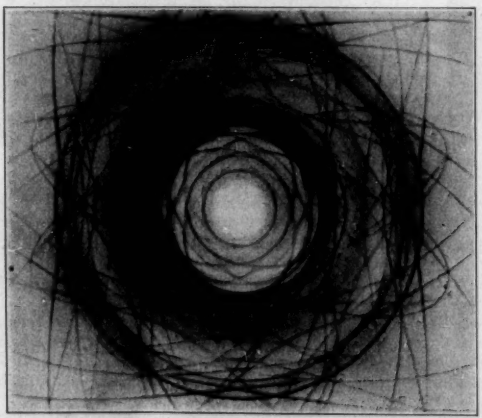


Abb. 5. Weitwinkeldiagramm von Steinsalz bei Anordnung des Strahlenzentrums (Brennfleck) mitten in der Ebene des photographischen Films, der parallel der reflektierenden Kristalloberfläche liegt

Die Anordnung zeigt Abb. 6. Das Bündelzentrum ist der Brennfleck der Röntgenröhre von Abb. 1 und unmittelbar darüber eine Platte eines organisch monoklinen Kristalls. Es entsteht auf der dahinter liegenden Platte in der Hauptsache die allgemeine Grauschwärzung der Primärstrahlung, auf der sich die Reflexstrahlung und die geschwächten Primärstrahlen als fast zusammenfallende Linien abheben, die auf der dem Zentrum der Aufnahme (Spur der c-Zonenachse) zugewandten Seite dunkler und auf der abgewandten Seite heller als der graue Hintergrund sind.

Weiterhin wurde festgestellt, daß das Diagramm (Abb. 7) auch dann entsteht, wenn der Kristall unmittelbar auf der

Abb. 7. Kombiniertes Diagramm aus Reflex- und Schwächungslinien (Hyperbeln) beim Durchstrahlen eines monoklinen Kristalls in der Anordnung von Abb. 6

Abb. 8. Randstück der Aufnahme Abb. 7 mit einfachen, nicht parallelen dunklen oder hellen Linien

Fensterantikathode aufliegt und um ein Vielfaches dicker als der Brennfleck A in Abb. 1 breit ist. Die heraustretende Cu-K-Strahlung durchdringt den Kristall so leicht, daß er in seiner ganzen Dicke nach außen reflektiert und daher auch die Interferenzschwächung besonders kräftig hervorruft. Macht man ihn zum Selbststrahler, so sind die strahlengeometrischen Verhältnisse praktisch dieselben. In der Tat hat Kossel einige Schwächungslinien in seinen neuesten Aufnahmen[11]) gefunden, wenn auch kein vollständiges Diagramm wie hier, etwa so wie Abb. 8.

Das in Abb. 7 wiedergegebene Diagramm ist geometrisch identisch mit einem Linnik-Diagramm[12]), das nur aus Hyperbeln besteht. Die zu jeder vollständigen Hyperbel gehörige Strukturfläche spurt zwischen den beiden Ästen parallel der y-Achse, bei den symmetrisch um den Mittelpunkt liegenden Hyperbeln des Diagramms herum, also durch diesen Punkt (lineare Gitterprojektion). Man könnte das Diagramm also eine hyperbolische Reflexprojektion des Gitters nennen. Die Analyse der Weitwinkeldiagramme ist für die dort auftretenden Hyperbeln die gleiche, für die Ellipsen spuren die Linearprojektionen der Flächen parallel dicht neben den kleinen Achsen. In beide Arten von Diagrammen lassen sich also leicht die einfachen, aber wenig gebräuchlichen Linearprojektionen des Gitters einzeichnen.

Über die Beziehung zu den Kikuchi-Elektronendiagrammen[13]) wurde an anderer Stelle berichtet[14]). Es mag hier nur noch hinzugefügt werden, daß die Erklärung der Kikuchi-Diagramme als Röntgeninterferenzen selbstleuchtender Gitter nur dann zutreffen kann, wenn entweder die Expositionszeiten nach Stunden zählten oder die Intensität des Elektronenstrahlbündels sehr groß war. Reine Elektroneninterferenzen bedürfen nur weniger Sekunden Exposition bei einem Doppeldiaphragma von je 0,1 mm Durchmesser.

[11]) W. Kossel u. H. Voges, Ann. d. Phys. (5) **23** (1935), 678—704.

[12]) W. Linnik, Zeitschr. f. Phys. **61** (1930), 220.

[13]) Vgl. J. Hengstenberg u. K. Wolf, Elektronenstrahlen. Hand- u. Jahrb. d. chem. Phys. **6**, I A (1935), 143—147. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft G. m. b. H.; ferner E. Fues, Wien-Harms Handb. II. Beugungsversuche mit Materiewellen (1935), 73—80.

[14]) H. Seemann, Primäre Extinktion bei der Röntgeninterferenz in Einkristallen. Physikal. Mitteil. Nr. 40. Bär u. Bartosch, Freiburg i. Br. 1935.

(Eingegangen am 31. Oktober 1935)

Künstliche Kristallgitter für Interferenzen mit optischem Licht

Von Walter Kramer, Stuttgart

Inhalt: Einleitung. — Beschreibung der Methode. — Praktische Herstellung. — Eigenschaften der künstlichen Kristallgitter. — Zusammenfassung.

Die an Kristallen mit Hilfe von Röntgenstrahlen erzeugten Interferenzerscheinungen lassen sich nicht mit dem Fluoreszenzschirm sichtbar machen, da ihre Intensität zu gering ist. Man hat daher schon lange versucht, mit Hilfe von künstlich hergestellten Gittern dieselben Erscheinungen mit optischem Licht zu erhalten. Es ist jedoch nur gelungen, ein ebenes Kreuzgitter durch Spiegelung zu verdoppeln[1]), diese Anordnung gibt aber die Verhältnisse bei Röntgeninterferenzen an natürlichen Kristallen nur sehr angenähert wieder.

Das im folgenden beschriebene Verfahren gestattet auf eine einfache Weise die Herstellung eines Raumgitters mit sehr hoher Punktzahl in jeder Richtung, das mit optischem Licht dessen Interferenzen gibt. Die Herstellung beruht auf dem physikalisch interessanten, aber längst nicht mehr geübten Verfahren der Farbenphotographie mit

[1]) E. Buchwald, Phys. Zeitschr. **15** (1914), 331.

Hilfe stehender Lichtwellen, das von G. Lippmann im Jahre 1891 angegeben wurde.

Wird eine ebene monochromatische Lichtwelle bei senkrechtem Einfall an einer spiegelnden Fläche reflektiert, so bilden sich stehende Wellen in dem Raume vor dem Spiegel durch Interferenz zwischen der einfallenden und der reflektierten Welle. Bringt man in Kontakt mit dem Spiegel eine photographische Schicht, deren Bromsilberkörner ultramikroskopische Dimensionen besitzen und daher nur eine schwache Streuung des durchgehenden Lichtes zeigen, so erhält man nach Belichtung und Entwicklung einen Niederschlag von kolloidalem Silber an den Bäuchen der elektrischen Feldstärke in Form von Lamellen parallel der Spiegelebene und im Abstande $\lambda/2$ voneinander. Abb. 1 zeigt die mikroskopische Vergrößerung eines in Wasser

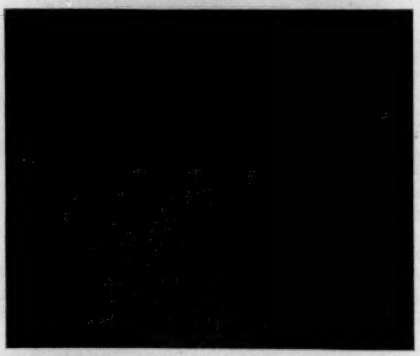


Abb. 1. Vergrößerung eines in Wasser gequollenen Schnittes durch eine Gelatineschicht mit Lamellen stehender Lichtwellen der Linie 546 $\mu\mu$ von Quecksilber

gequollenen Schnittes durch eine Gelatineschicht mit Lamellen des Lichtes der grünen Quecksilberlinie. Läßt man auf eine so gewonnene photographische Schicht weißes Licht senkrecht auffallen, so wird durch Interferenz an den Lamellen nur das zu ihrer Erzeugung verwendete Licht der Wellenlänge λ reflektiert, alles Licht anderer Wellenlängen aber vernichtet.

Die Entstehung von Farben durch Interferenz des Lichtes an Lamellen, die durch stehende Lichtwellen erzeugt sind, wurde von W. Zenker im Jahre 1868 zur Deutung der von E. Becquerel 1848 zufällig erhaltenen farbigen Daguerrotypien des Sonnenspektrums angegeben. Aber erst nachdem Otto Wiener im Jahre 1890 die Existenz stehender Lichtwellen bewiesen und sie eingehend untersucht hatte, wurden sie von G. Lippmann bewußt zu seinem farbenphotographischen Verfahren verwendet.

Mit monochromatischem Licht erhält man in geeigneten Bromsilbergelatineschichten mit Quecksilber als Spiegel ohne weiteres etwa 500 Lamellen im Abstande $\lambda/2$. Wenn das auf Schicht und Spiegel fallende monochromatische Licht gleichzeitig zur Projektion eines Kreuzgitters auf die Schicht verwendet wird, so erhält man in ihr eine Anordnung von Punkten aus kolloidalem Silber, die ein einfach tetragonales Gitter in Gelatine gebettet darstellen. Das Kreuzgitter ist auf diese Art in der photographischen Schicht zu einem Raumgitter geworden, die Zahl der von den stehenden Wellen gebildeten Lamellen gibt die Vervielfachung des Kreuzgitters in der Schicht an, denn jede Lamelle ist in ein ebenes Kreuzgitter aufgelöst.

Eine Anordnung zur praktischen Herstellung eines solchen Raumgitters zeigt die schematische Abb. 2. Als durchsichtiges Kreuzgitter eignen sich die für die Zwecke der Herstellung von Autotypien in Reproduktionsanstalten verwendeten Kreuzraster, die technisch hergestellt werden[2]) mit bis zu 100 und mehr durchsichtigen quadratischen Punkten pro Zentimeter auf dunklem Grunde.

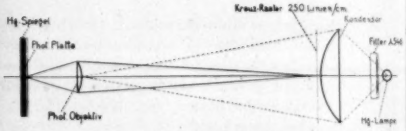


Abb. 2. Schematischer Aufbau zur Herstellung der Raumgitter

Billiger sind die für die Herstellung von Tiefdruckklischees verwendeten Tiefdruckraster[2]), die aber Kreuzstrichraster mit durchsichtigen Strichen sind. Vom Verfasser wurde zur Herstellung der künstlichen Kristalle das Negativ einer photographisch gewonnenen Verkleinerung eines auf Papier gedruckten Kreuzrasters mit schwarzen Punkten (Rasterpapier) in der Größe 124×124 cm verwendet. Das so gewonnene Kreuzgitter hatte etwa 250 durchsichtige Punkte pro Zentimeter.

Den Anforderungen, die an das Objektiv zur Abbildung des Kreuzrasters auf die photographische Schicht gestellt werden, hat sich bis jetzt nur das Mikroplanar von Zeiss und das Mikrosummar von Leitz gewachsen gezeigt. Das Objektiv hat zum Zwecke einer guten Abbildung des Kreuzrasters auch das von ihm gebeugte Licht aufzunehmen, verwendet wurde aber nur das Licht der nullten und der ersten Ordnung, dadurch erhält man eine genähert cos-förmige Lichtverteilung bei der Abbildung des Rasters in der Ebene der photographischen Schicht. Da jedoch die Bromsilberemulsion hart arbeitet und sich hart entwickeln läßt, kann besonders bei Unterbelichtung die Abbildung des Kreuzrasters sehr wesentlich verbessert werden.

[2]) Efha-Rasterwerk G. m. b. H., München 38.

Verwendet man eine größere Öffnung am Objektiv, die noch höhere Ordnungen des gebeugten Lichtes aufnimmt, so wächst der Öffnungswinkel der abbildenden Strahlen, damit tritt aber eine Verwaschung der Lamellen durch Superposition mit Lamellen von kleinerem Abstande als $\lambda/2$ auf, die durch schief auf die Schicht einfallende Strahlen erzeugt werden. Wachsender Öffnungswinkel verlangt so eine Verminderung der Zahl von Lamellen, da sonst ihre Superposition störend wirkt. Auch durch Quellung der Schicht können die Kreuzgitterpunkte und Lamellen scharf getrennt werden, da die Gelatine nur an den Stellen aufquillt, wo sie kein oder nur wenig kolloidales Silber enthält. Es genügt also eine Objektivöffnung, die gerade die nullte und erste Ordnung des vom Kreuzgitter abgebeugten Lichtes aufnimmt.

Als monochromatische Lichtquelle wurde die Quecksilberlampe mit Ausfilterung von λ 546 $\mu\mu$ verwendet, besser ist die Verwendung roten Lichtes, z. B. λ 680 $\mu\mu$ von Lithium hergestellt im Kohlebogen, dessen positive Kohle Lithiumkarbonat als Dochtfüllung enthält.

Auf vorbeschriebene Art mit Hilfe der grünen Quecksilberlinie und einem nicht besonders guten, photographisch gewonnenem Kreuzgitter hergestellte Raumgitter hatten eine Größe von $7\times7\times0{,}05$ mm, die Gitterkonstanten des Raumgitters waren $6\times6\times0{,}16$ μ, sie enthielten etwa 10^9 Gitterpunkte.

An ihnen ist besonders schön die Braggsche „Reflexion" an der Ebene [010] zu sehen. Eine Demonstration der Erscheinung durch Projektion eignet sich nur für einen kleinen Kreis, da von dem auffallenden weißen Licht nur ein ganz schmaler Wellenlängenbereich „reflektiert", alles andere Licht durch Interferenz aber vernichtet wird.

An den gequollenen (in schwacher Formaldehydlösung gut haltbaren) Raumgittern mit einer Größe von $9\times9\times0{,}7$ mm und den Gitterkonstanten $8\times8\times2$ μ kann einem größeren Kreise folgende Erscheinung demonstriert werden: Bei Durchstrahlung mit weißem Licht erscheint das Raumgitterspektrum, bei einer Neigung des Gitters gegen die Achse des durchstrahlenden Lichtbüschels verschwinden bestimmte Ordnungen des Spektrums und tauchen wieder auf. Die höheren Ordnungen des Spektrums sollten nur monochromatisches Licht enthalten, da die bis jetzt hergestellten Raumgitter aber Mängel aufweisen, erscheint in jeder auftretenden Ordnung das ganze Spektrum des durchstrahlenden Lichtes, jedoch mit anderer Intensitätsverteilung als der des Primärstrahles, bei Änderung der Neigung zieht jedoch ein Maximum der Intensität über das Spektrum hinweg, solange dieses erscheint.

Dieser Fehler läßt sich bestimmt durch Verwendung guter Kreuzgitter bei der Herstellung der Raumgitter vermeiden, so daß diese Gitter mit optischem Licht zur Demonstration der Röntgeninterferenzen gut brauchbar werden, ein nicht zu vermeidender Unterschied gegenüber der Röntgendurchleuchtung besteht aber auch in der Kürze des sichtbaren Spektrums gegenüber dem Röntgenspektrum.

Zusammenfassung

Ein Verfahren wird beschrieben, um künstliche Kristallgitter für Interferenzen mit optischem Licht unter Verwendung stehender Lichtwellen zu erhalten. Die Bedingungen für ihre Herstellung werden erörtert und die Eigenschaften versuchsweise hergestellter Raumgitter aufgezeigt.

(Eingegangen am 4. November 1935)

Die Änderung des elektrischen Widerstandes und des Reflexionsvermögens von bei tiefer Temperatur kondensierten Metallspiegeln

Von R. Suhrmann und G. Barth, Breslau

Inhalt: Die an bei tiefen Temperaturen aufgedampften Cu-, Ag-, Au-, Cd-, Tl-, Pb- und Bi-Spiegeln mit zunehmender Erwärmung erhaltenen Änderungen des elektrischen Widerstandes und des spektralen Reflexionsvermögens werden durch die Zunahme des Ordnungszustandes der Bausteine des Gitters gedeutet.

Eine größere Zahl von Beobachtern[1]) hat festgestellt, daß der spezifische Widerstand von kathodenzerstäubten oder im Hochvakuum auf eine spiegelnde Glasplatte aufgedampften Metallschichten noch bei Schichtdicken von einigen mμ um viele Zehnerpotenzen größer ist als der des kompakten Metalls. Erst von etwa 10—20 mμ ab ist er konstant und unabhängig von der Schichtdicke. Die im folgenden mitgeteilten Ergebnisse beziehen sich nicht auf das Gebiet anomalen Verhaltens, sondern auf Metallspiegel größerer Schichtdicke, die, wenn sie bei Zimmertemperatur oder höheren Temperaturen aufgedampft sind, im allgemeinen keine elektrischen und optischen Besonderheiten aufweisen.

Wie wir auf der vorjährigen Physikertagung berichteten, fanden wir jedoch auch bei derartigen Silberspiegeln ein besonderes elektrisches und optisches Verhalten, wenn wir sie im Hochvakuum auf amorphe Quarzplatten aufgedampft hatten, die auf die Temperatur des flüssigen Wasserstoffs (20° absolut) abgekühlt waren. Wurden die Spiegel bei der Aufdampftemperatur belassen, so blieb ihr Widerstand über mehrere Stunden fast unverändert. War der Wasserstoff indessen verdampft, so nahm

[1]) Zahlreiche Angaben älterer Literatur finden sich bei G. Braunsfurth, Ann. d. Phys. (5) **9** (1931), 385; E. Perucca, Zeitschr. f. Phys. **91** (1934), 660; weitere Literaturangaben bei R. Riedmiller, Ann. d. Phys. (5) **20** (1934), 377; G. Tammann, Ann. d. Phys. (5) **22** (1935), 73.

der Widerstand mit fortschreitender Erwärmung ab, bis die Temperatur wieder konstant blieb, z. B. bei 80° absolut. Zwischen 20 und 80° absolut zeigten die Spiegel nun ein normales metallisches Widerstandsverhalten. Ihr Widerstand bei 80° absolut änderte sich über mehrere Stunden fast nicht. Erst eine weitere Temperaturzunahme konnte eine weitere Widerstandsabnahme hervorrufen. Insgesamt verminderte sich der Widerstand bei 20° absolut auf etwa den 12. Teil.

Man könnte nun annehmen, daß die gefundene Widerstandsabnahme lediglich durch das Zusammenwachsen kleiner Kristallkörner zu größeren zu erklären sei[2]). Hiergegen spricht jedoch erstens, daß die Widerstandsänderung bereits bei 20° absolut einsetzt, zweitens, daß bei einem reinen Metall und wohl ausgebildeten Kristalliten der Widerstand nur wenig durch die Korngröße beeinflußt wird[3]) und drittens, daß der beobachteten Widerstandsabnahme eine beträchtliche Zunahme des Reflexionsvermögens für parallel zur Einfallsebene polarisiertes Licht ($\mathfrak{E}\parallel$) parallel ging. Das Reflexionsvermögen des Silberspiegels vergrößerte sich bei den anfänglichen Änderungen des Spiegelzustandes hauptsächlich im ultraroten Spektralgebiet; bei den späteren Änderungen rückte das Gebiet stärkster Zunahme nach kürzeren Wellen, ohne jedoch die bei 317 mμ gelegene optische Anomalie des Silbers zu überschreiten. Jenseits dieser Stelle blieb das Reflexionsvermögen für $\mathfrak{E}\parallel$ nahezu unverändert.

Wir haben uns inzwischen eine engere Vorstellung über die Strukturveränderung von bei tiefen Temperaturen aufgedampften Metallschichten bilden können[4]), und zwar auf Grund von Versuchen an Cu-, Ag-, Au- und Cd-Spiegeln, Tl- und Pb-Spiegeln und Wismutspiegeln, über deren Ergebnisse wir zunächst kurz berichten.

Wir stellten fest, daß sich Cu, Au und Cd ganz ähnlich wie Silber verhalten. Auch bei ihnen nimmt der Widerstand mit zunehmender Erwärmung von tiefen Temperaturen zu Zimmertemperatur kontinuierlich ab. Die in verschiedenen Zwischenzuständen aufgenommenen reversiblen Widerstandstemperaturkurven verlaufen (innerhalb der Meßfehlergrenze) wie die des reinen Metalls, nur mit beträchtlichen Zusatzwiderständen. Das Reflexionsvermögen nimmt auch bei diesen Metallen mit zunehmender Erwärmung irreversibel zu, in gleicher Weise wie bei Ag.

Tl- und Pb-Spiegel, die bei 80° absolut aufgedampft wurden, zeigen ein etwas anderes Verhalten als die zuerst genannten Metallspiegel. Ihr Widerstandsabfall beginnt nicht gleich bei der Aufdampftemperatur, sondern etwas oberhalb und ist auch bereits vor dem Erreichen der Zimmertemperatur beendet. Die Widerstandstemperaturkoeffizienten der auf Zimmertemperatur erwärmten Spiegel nähern sich bei diesen beiden Metallen stärker denen der normalen Metalle als bei den zuerst genannten; die Zusatzwiderstände sind also bei ihnen wesentlich kleiner. Das Reflexionsvermögen wächst während der Widerstandsabnahme hauptsächlich im Ultraviolett.

Während sich der Widerstand bei Cu, Ag, Au, Cd, Tl und Pb mit zunehmender Erwärmung verringert, wächst der von Bi-Spiegeln an. Diese Beobachtung zeigt, daß die Widerstandsänderungen im gleichen Sinne verlaufen, wie beim Übergang der Metalle aus der flüssigen in die kristalline Phase. Sie führte uns dazu, als Ursache für die mit der Erwärmung einsetzende Widerstandsänderung eine Zunahme des Ordnungszustandes anzunehmen. Die Beweglichkeit der auf die stark gekühlte Unterlage auftreffenden Metallatome ist bei der tiefen Temperatur so gering, daß sich nur eng begrenzte Zentren in den dem ausgebildeten Gitter zukommenden Abständen anordnen können; Gen, Zelmanoff und Schalnikoff[5]) nehmen auf Grund von Elektronenbeugungsversuchen an Ni- und Cd-Schichten, die bei 80° absolut aufgedampft wurden, eine Teilchengröße kleiner als 10^{-7} cm an.

Nach den Versuchen von Kiessig[6]) und Riedmiller[7]) ist es sehr wahrscheinlich, daß im Hochvakuum bei Zimmertemperatur aufgedampfte Nickelschichten eine um mehrere Prozent geringere Dichte aufweisen, als das kristalline Metall. Unsere bei tiefen Temperaturen erhaltenen Spiegel dürften diese Eigenschaft erst recht besitzen. Es ist also anzunehmen, daß in ihrem Gefüge Lücken von atomarer Größenordnung vorhanden sind, in deren Umgebung die Gitteranordnung stark gestört ist. Bei tiefen Temperaturen kann dieser Zustand stundenlang erhalten bleiben, wie unsere Versuche gezeigt haben. Mit zunehmender Erwärmung rücken die Atome nach und nach in ihre Gitterplätze ein, wodurch der Ordnungszustand wächst und das elektrische Leitvermögen sowie das Lichtreflexionsvermögen zunehmen. Die kristalline Ordnung mit den richtigen Gitterabständen ist anscheinend um so eher erreicht, je niedriger die charakteristische Temperatur Θ ist, denn die Widerstandstem-

[2]) G. Tammann, a. a. O.

[3]) Vgl. hierzu Handb. d. Phys. **13** 47, Artikel von E. Grüneisen.

[4]) Die von uns vor einem Jahr für die Versuche mit Silberspiegeln gegebene Deutung stimmt mit der jetzigen dann überein, wenn man unter „amorph" den Zustand starker Unordnung des Gitteraufbaues versteht und wenn man die Deutung der Zunahme der Leitfähigkeit und des Reflexionsvermögens durch eine Zunahme der Leitungselektronen (die auch bei dem jetzigen Stand der Versuchsergebnisse noch möglich ist), vorläufig offen läßt.

[5]) M. J. Gen, J. Zelmanoff u. A. J. Schalnikoff, Phys. Zeitschr. d. Sowjetunion **4** (1933), 826.

[6]) H. Kiessig, Ann. d. Phys. (5) **10** (1931), 715.

[7]) R. Riedmiller, Ann. d. Phys. (5) **20** (1934), 377.

peraturkoeffizienten der auf Zimmertemperatur erwärmten Spiegel der Metalle mit kleineren Θ-Werten, Tl und Pb, nähern sich denen des kristallinen Metalls stärker als die mit den größeren Θ-Werten Cu, Ag, Au und Cd.

Um die Deutung der gefundenen elektrischen und optischen Zustandsänderungen zu vervollständigen, ist noch zu ermitteln, ob es sich lediglich um die Beseitigung von Gitterstörungen handelt oder ob die Zahl der in dem Metall vorhandenen Leitungselektronen mit zunehmender Ordnung anwächst. Die Zunahme des Reflexionsvermögens zuerst im langwelligen, später im kurzwelligen Spektralgebiet spricht eigentlich für die letztere Deutung. Wir möchten diese Frage jedoch vorläufig noch offen halten. Es ist jedenfalls zu erwarten, daß sich auf dem beschrittenen Wege noch einiges über den elektronischen Aufbau der kristallinen Metalle ermitteln läßt[8]).

Zusammenfassung

Der Widerstand von Cu-, Ag-, Au-, Cd-, Tl- und Pb-Spiegeln, die bei 20 bzw. 80° absolut aufgedampft wurden, nimmt beim Erwärmen auf Zimmertemperatur ab, gleichzeitig wächst das Lichtreflexionsvermögen an. Der Widerstand von Bi-Spiegeln, die bei 80° absolut aufgedampft wurden, nimmt beim Erwärmen auf Zimmertemperatur zu. Die beobachteten Widerstandsänderungen lassen sich durch die Zunahme des Ordnungszustandes der Gitterbausteine deuten.

[8]) Insbesondere dürfte von Interesse sein, ob ungeordnete Supraleiter den supraleitenden Zustand annehmen können. Dahingehende Versuche haben wir bereits vor einem Jahre in Gang gesetzt; sie mußten nur aus äußeren Gründen einige Zeit unterbrochen werden.

(Eingegangen am 18. Oktober 1935)

Über Alkalischichten atomarer Dicke auf Platin

Von Herbert Mayer, Cernăuți (Rumänien)

[Aus dem Physikalischen Institut der Universität Cernăuți (Rumänien)]

Inhalt: Methode zur Herstellung und genauen Messung von Alkalischichten atomarer Dicke. Erste Anwendung: die Änderung der lichtelektrischen Empfindlichkeit von Platin mit zunehmender Dicke einer Kaliumschicht wird gemessen.

Schichten von Fremdatomen oder Fremdmolekülen, die die Oberfläche einer Trägersubstanz, besonders der Metalle, in einer Dicke bedecken, die nur einen oder wenige Atomdurchmesser beträgt, sind in der Physik der Grenzflächen von besonderer Bedeutung. Vor allem ist es der Austritt von Elektronen aus Grenzflächen, auf den solche Schichten einen starken, teils erleichternden, teils hemmenden Einfluß haben. In qualitativer Hinsicht liegen über hierher gehörige Erscheinungen zahlreiche Beobachtungsergebnisse vor. Dagegen ist die Zahl quantitativer Untersuchungen, besonders über Herstellung und genaue Messung solcher Schichten kleinster Dicke, und über die genaue Zuteilung bestimmter Erscheinungen des Elektronenaustritts zu bestimmten Dicken, sehr klein, und sie wurden erst in jüngster Zeit ausgeführt. Es erschien daher wünschenswert, vor allem eine Präzisionsmethode auszubauen, die die Herstellung und Messung solcher Schichten von der Dicke null bis zu beliebiger Schichtdicke, besonders aber solcher von nur einem oder wenigen Atomdurchmessern, gestattet.

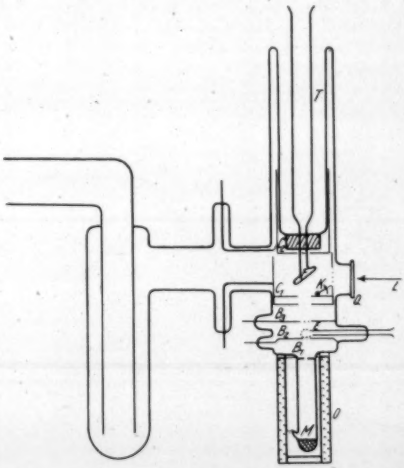


Abb. 1. Versuchsanordnung

Eine solche Methode, aufgebaut auf bekannten Ergebnissen über Alkaliatomstrahlen, wird im folgenden beschrieben[1]) und als erste Anwendung der Gang des lichtelektrischen Elektronenaustrittes aus Platin als Funktion der Dicke von Kaliumschichten bis zu einigen Atomdurchmessern mitgeteilt.

Der Apparat (Abb. 1) besteht zur Gänze aus Hartglas mit eingeschmolzenen Wolframdrahtzuführungen, an die im Innern die verschiedenen Metallteile mit Punktschweißer befestigt sind. Er ist über eine Hg-Falle direkt an die Diffusionspumpe, ebenfalls ans Hartglas, angeschmolzen. So ist jede Art von Siegellackkittung, Schliffen und Hähnen, also vor allem Hahnfett, vermieden. Beim ersten der Apparate war das Quarzfenster Q auf das Hartglas aufgeschliffen und von außen mit einem

[1]) Vgl. auch H. Mayer, Phys. Zeitschr. **36** (1935), 463.

Emaillelack festgekittet, der Entgasung des ganzen Apparates im elektrischen Ofen bei 200° erlaubte; bei einem zweiten Apparat war es mittels eines Zwischenstückes angeschmolzen, so daß nun bei Temperaturen über 400° entgast werden konnte.

Die Atomstrahlen kommen aus dem Ofen M, in welchen das Alkalimetall über eine fünfstufige Destillationsvorlage langsam nach vorheriger, mit Mc Leod-Manometer und dann mit Ionisationsmanometer verfolgter Entgasung des ganzen Apparates hineindestilliert wurde. Die Ofenblende B_1, die Blenden B_2 und B_3 und schließlich die Öffnungen im Boden des Zylinders C_1 blenden einen scharf begrenzten Atomstrahl aus, der auf die Platinfolie F fällt. Diese ist so bemessen, daß sie den Querschnitt des Strahles gerade ausfüllt. Der Atomstrahl kann jederzeit mit einer magnetisch betätigten Klappe K abgeblendet werden. Der Zylinder C_2, der über das Glasrohr T geschoben ist, soll verhindern, daß sich auf T störende Wandladungen ausbilden.

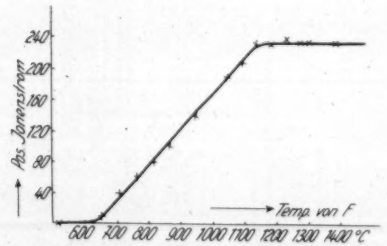


Abb. 2. Sättigung des positiven Alkali-Ionenstromes als Funktion der Temperatur der Folie F

Die in das Innere hineinragenden Zuleitungen zur Folie F sind nur wenige Millimeter lang, so daß die Folie durch flüssige Luft oder Kohlensäureschnee in T genügend gekühlt werden kann. Andererseits kann sie, sei es zum Zwecke der Entgasung, sei es zur Messung der Intensität des Atomstrahles, durch Stromheizung auf jede gewünschte Temperatur gebracht werden. Die drei Elektroden E (Oxydkathode), B_3 und C_1 mit geschlossener Klappe K dienen als Ionisationsmanometer. Der nach der Entgasung gemessene Restdruck betrug 10^{-7} mm Hg. Besonders sorgfältig wurde die Folie F durch Glühen in der Nähe des Schmelzpunktes entgast. Der Verlauf dieser Entgasung wurde einerseits durch Messung des jeweiligen lichtelektrischen Effektes, andererseits durch Messung der Gasabgabe mit dem Ionisationsmanometer bei Glühen der Folie F verfolgt und erst dann mit der Messung und Herstellung der Alkalischichten begonnen, wenn ersterer nach dem bekannten Gang durch ein Maximum beim Beginn des Entgasens schließlich einen konstanten kleinen Endwert angenommen hatte und das Ionisationsmanometer bei kurzem Glühen der Folie keinen Druckanstieg mehr anzeigte.

Die Messung der Intensität des Atomstrahles geschieht in folgender Weise. Bei geschlossener Klappe K wird der vorher auf die gewünschte Temperatur angeheizte Ofen über M geschoben, von Zeit zu Zeit die Klappe K geöffnet und nun die Intensität des Atomstrahles so bestimmt, daß vor allem der von der glühenden Folie F zu den an negativer Spannung liegenden Zylindern C_1 und C_2 gehende positive Ionenstrom gemessen wird. In Abb. 2 ist dieser Ionenstrom als Funktion der Temperatur der Folie für eine bestimmte, konstante Intensität des Atomstrahles eingetragen. Bei einer bestimmten, etwas über 1000° liegenden Temperatur tritt also Sättigung dieses Ionenstromes ein. In Abb. 3 ist der bei Sättigungstemperatur gemessene Ionenstrom als Funktion der an C_1 und C_2 liegenden Spannung gegeben.

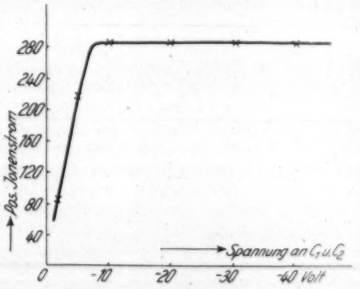


Abb. 3. Sättigung des positiven Alkali-Ionenstromes als Funktion der Spannung an C_1 und C_2

Um aus dem so gemessenen Ionenstrom die Zahl der in der Zeiteinheit auf F fallenden Kaliumatome zu bestimmen, muß noch der Ausbeutekoeffizient der Ionisierung von Kaliumatomen an hochentgasten, glühenden Platinoberflächen bekannt sein. Dieser wurde noch nicht experimentell bestimmt[2]). Nach theoretischen Überlegungen sollte er im Hinblick auf die große Differenz zwischen Austrittsarbeit des reinen, hochentgasten Platins und Ionisierungsspannung des Kaliumatoms fast 100 v. H. betragen.

Aus dieser so bestimmten Zahl der in der Zeiteinheit auf die bekannte Fläche der Folie F fallenden Kaliumatome kann die Schichtdicke in Einheiten monoatomarer Schichten nur dann angegeben werden, wenn bekannt ist, wieviele Atome eine einatomige Schicht bestimmter Fläche enthält. Es kann kaum bezweifelt werden[3]), daß im vorliegenden Falle die Gitteranordnung der in der äußersten

[2]) Hierzu ist eine Arbeit im Gange.

[3]) J. Langmuir u. J. B. Taylor, Phys. Rev. **44** (1933), 423.

Schicht liegenden Platinatome die Anordnung der Kaliumatome in der ersten ihr aufsitzenden Kaliumschicht bestimmen wird. Da die Gitterkonstante des Platingitters fast nur die Hälfte der des Kaliumgitters beträgt, wird man annehmen können, daß auf je vier Platinatome je ein Kaliumatom kommt. Eine monoatomare Kaliumschicht auf Platin von 1 cm² enthält dann $\simeq 4 \cdot 10^{14}$ Atome.

In Abb. 4 ist nun der Gang der lichtelektrischen Empfindlichkeit mit zunehmender Dicke der Kaliumschicht für die Gesamtstrahlung einer Hg-Lampe eingetragen, und zwar für drei verschiedene, während der Aufnahme einer Kurve aber völlig konstante Atomstrahlintensitäten. Allen diesen Kurven ist

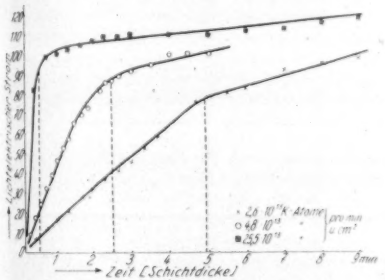


Abb. 4. Gang der lichtelektrischen Emission als Funktion der Schichtdicke für die drei Atomstrahlintensitäten:

× $2{,}6 \cdot 10^{13}$ K-Atome
○ $4{,}8 \cdot 10^{13}$ K-Atome
⊠ $25{,}5 \cdot 10^{13}$ K-Atome
} pro min und cm²

für hochentgastes Platin und Kalium

ein erster steiler Anstieg gemeinsam, der bei einer bestimmten Schichtdicke in einen viel langsameren Anstieg übergeht, der bis zu ungefähr 100 solcher Schichten anhält, wo die Kaliumschicht schon gut sichtbar ist. Von Wichtigkeit ist hier nur der erste Teil dieser Kurven, der zeigt, daß kein Maximum der lichtelektrischen Emission bei monoatomarer Bedeckung vorhanden ist.

Da ein solches Maximum aber wiederholt beobachtet wurde, lag es nahe, für sein Zustandekommen vor allem die Mitbeteiligung von Gas beim Aufbau der Schicht anzunehmen. Es wurde daher in den Apparat durch Abstellen der Diffusionspumpe für einige Minuten die über P_2O_5 getrocknete Luft aus dem Vorvakuum (0,5 mm Hg) eingelassen, dann wieder ausgepumpt und die Platinfolie durch Glühen so lange entgast, bis die Messung des positiven Ionenstromes denselben Wert ergibt wie vor Einlassen der Luft, bei gleicher Temperatur des Ofens *O*. Nimmt man nun den Gang der lichtelektrischen Empfindlichkeit als Funktion der Schichtdicke auf, so erhält man Kurven, wie sie in Abb. 5 für drei verschiedene Atomstrahlintensitäten gegeben sind. Man sieht, daß nun ein deutlich ausgeprägtes Maximum der lichtelektrischen Empfindlichkeit vorhanden ist.

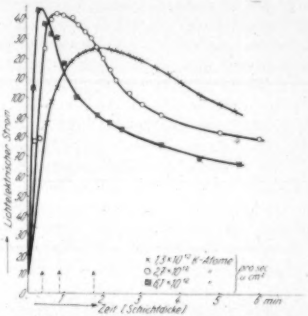


Abb. 5. Gang der lichtelektrischen Emission als Funktion der Schichtdicke für die drei Atomstrahlintensitäten:

× $1{,}3 \times 10^{12}$ K-Atome
○ $2{,}7 \times 10^{12}$ K-Atome
⊠ $6{,}1 \times 10^{12}$ K-Atome
} pro sec und cm²

für gashaltiges Kalium

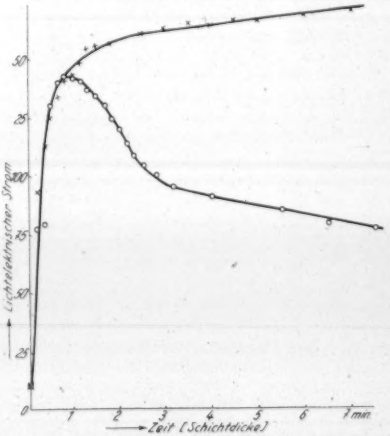


Abb. 6. Gang der lichtelektrischen Emission als Funktion der Schichtdicke für entgastes und gashaltiges Kalium bei gleicher Atomstrahlintensität:

$2{,}7 \cdot 10^{12}$ Atome pro sec und cm²

In Abb. 6 ist für gleiche Atomstrahlintensität, d. h. gleiche Wachstumsgeschwindigkeit der Schichtdicke, der Gang der lichtelektrischen Empfindlichkeit[4]) in beiden Fällen dargestellt. Man sieht,

[4]) Die absoluten Empfindlichkeiten sind natürlich in beiden Fällen verschieden. Sie sind in der Abb. 6 im Maximum gleichgesetzt.

daß das Maximum bei jener Schichtdicke auftritt, bei der im Falle von hochentgastem Platin und Kalium die lichtelektrischen Kurven aus dem sehr steilen in den langsamen Anstieg übergehen. Diese Schicht enthält etwa $1{,}4 \cdot 10^{14}$ K-Atome, entspricht also ungefähr 0,4 einer oben definierten Kalium-Monoschicht auf Platin. Hierbei ist aber natürlich der noch nicht bekannte Ausbeutekoeffizient der Ionisierung nicht berücksichtigt.

Ich erfülle eine angenehme Pflicht, wenn ich auch an dieser Stelle Herrn Prof. E. Badareu und Herrn Prof. C. Bedreag, dem früheren und dem jetzigen Leiter des Physikalischen Institutes der Universität Cernăuți (Rumänien) meinen Dank für die weitgehende Bereitstellung der Hilfsmittel dieses Institutes für diese Untersuchung sage.

Zusammenfassung

a) Methode und Apparat zur Herstellung von Alkalimetallschichten atomarer Dicke mit Hilfe von Atomstrahlen werden kurz beschrieben. Es wird gezeigt, wie die Dicke dieser Schichten genau gemessen werden kann.

b) Die Änderung der lichtelektrischen Empfindlichkeit von hochentgastem Platin, auf welches hochentgastes Kalium in Schichten atomarer Dicke aufgedampft wird, wird als Funktion dieser zunehmenden Schichtdicke verfolgt.

c) In gleicher Weise wird die Änderung des lichtelektrischen Effektes als Funktion der Schichtdicke für gashaltiges Platin bzw. Kalium verfolgt.

d) Die Ergebnisse zeigen das Fehlen eines Maximums der Empfindlichkeit (für die Gesamtstrahlung einer Hg-Lampe) in der Nähe monoatomarer Bedeckung im ersten Falle, bzw. deutliches Hervortreten eines solchen Maximums im Falle gashaltigen Platins bzw. Kaliums.

(Eingegangen am 26. September 1935)

Das Phasenkontrastverfahren bei der mikroskopischen Beobachtung

Von F. Zernike, Groningen (Holland)

Inhalt: 1. Einleitung. 2. Die Abbesche Theorie. 3. Amplituden- und Phasengitter. 4. Schiefe Beleuchtung. 5. Das Phasenkontrastverfahren. 6. Die Beugung am Phasenstreifen. 7. Zusammenfassung.

1. Einleitung

Die Theorie der mikroskopischen Abbildung nach Abbe wurde von Lummer und Reiche[1]) im Prinzip abgeschlossen. Sie erhielten folgendes Ergebnis. Die mikroskopische Abbildung von durchleuchteten Objekten ist eine zweifache Beugungserscheinung am Objekt und am Objektiv, entsprechend einer zweifachen Anwendung des Huygensschen Prinzips, wobei die Elementarquellen in der Objektebene, bzw. in der Objektivöffnung liegen. In der Rechnung tritt daher eine zweifache Integration über diese beiden Ebenen auf.

Es gibt nun zweierlei Möglichkeit zur physikalischen Deutung der Rechnung. Nach Rayleigh[2]) behandelt man das Objekt punktweise und betrachtet also zunächst die Beugung des von jedem Objektpunkte ausgehenden Lichtes am Objektiv (Integration über die Objektivöffnung). Die bei der Abbildung eines durchleuchteten Objektes auftretenden Besonderheiten erhält man dann dadurch, daß man bei den in der Bildebene übereinandergreifenden Beugungsscheibchen die Kohärenz zwischen den verschiedenen Objektpunkten in Betracht zieht.

Abbe dagegen fängt mit der Beugung am Objekt an. Er betrachtet bekanntlich die Abbildung der Lichtquelle durch das Objekt hindurch als das Primäre und erklärt das Entstehen des Bildes aus der Interferenz der vom Beugungsbild der Lichtquelle ausgehenden Wellen.

Eine Kontroverse darüber, welche dieser beiden Methoden die richtige sei, ist nach dem obigen sinnlos. Es handelt sich ja nur um eine verschiedene physikalische Veranschaulichung desselben Doppelintegrals. Die Rayleighsche Methode ist etwa vorzuziehen bei der Behandlung von punkt- oder strichförmigen Objekten, die Abbesche aber bei periodischen Strukturen, wo die Integration über die Öffnung zu einer Summation über die verschiedenen Beugungsspektren der Lichtquelle wird.

Die Lichtquelle ist im obigen punktförmig angenommen. In Wirklichkeit muß noch eine dritte Integration über die Ausdehnung der Lichtquelle vorgenommen werden und auch hier sind wieder Vertauschungen der Integrationsfolge und daher verschiedene physikalische Betrachtungsweisen möglich. Darauf soll hier nicht eingegangen werden, nur sei bemerkt, daß auch in diesem Fall von vornherein feststeht, daß die verschiedenen Betrachtungsweisen zum gleichen Endresultat führen müssen.

Es ist nun bemerkenswert, daß bis jetzt keine dieser Berechnungen speziell für vollkommen durchsichtige Objekte durchgeführt wurde. Die Einzelheiten solcher Objekte unterscheiden sich nur durch ungleiche Dicke oder Brechzahl, d. h. sie erteilen dem durchfallenden Licht nur Phasenänderungen. Verfasser hat nun diese Durchrechnung ausgeführt. Der Gang der Rechnung und ihre Ergebnisse werden im folgenden nach der Abbeschen Methode mitgeteilt, welche in unserem Fall am übersichtlichsten ist. Es zeigt sich, daß das bekannte sehr verschiedene Aussehen von durchsichtigen Objekten je nach der

[1]) O. Lummer u. F. Reiche, Die Lehre von der Bildentstehung im Mikroskop von Ernst Abbe. Braunschweig 1910.

[2]) Lord Rayleigh, Phil. Mag. **42** (1896), 167.

Einstellung und Beleuchtungsweise sich genau berechnen läßt. Aus der so gewonnenen Einsicht ergibt sich dann weiter das neue Phasenkontrastverfahren.

2. Die Abbesche Theorie

Wir wollen hier kurz an die Grundzüge der Abbeschen Theorie erinnern mit Hilfe der Abb. 1. Das Objekt G wird durchleuchtet mit parallelem Licht (Lichtquelle S im Unendlichen) und das Linsensystem L entwirft nach den Gesetzen der geometrischen Optik ein vergrößertes Bild G'. Ist das Objekt ein Gitter, wie wir mit Abbe annehmen, so wird das einfallende Lichtbündel dadurch in mehrere Bündel zerlegt, welche in der hinteren Brennebene F des Objektivs zu Beugungsbildern der Lichtquelle S_0, S_1, S_2, ... Anlaß geben. Nach dem Huygensschen Prinzip kann man diese Beugungsbilder als neue Lichtquellen auffassen. Die von ihnen ausgehenden Lichtwellen überdecken einander und verursachen Interferenzstreifen. Die Rechnung zeigt, daß diese Interferenzstreifen in der mit G konjugierten Ebene G' ein mit dem Objekt nach Struktur und Phase übereinstimmendes Bild geben. Nach Lummer erklärt demnach die Abbesche Theorie das Bild aus der Interferenzwirkung einer Beugungserscheinung. Die genaue Übereinstimmung zwischen Objekt und Bild wird nur im Idealfall, daß alle durch das Objekt abgebeugten Bündel in das Mikroskop gelangen, erreicht.

Abbe benutzte bekanntlich seine Theorie um die Auflösungsgrenze anzugeben. Für unseren Zweck interessiert das weniger, wir können sogar in erster Näherung den Idealfall beibehalten.

3. Amplituden- und Phasengitter

Wir denken uns nun zwei extreme Typen von Gittern. Erstens betrachten wir, wie gebräuchlich, ein Gitter, das aus parallelen absorbierenden Streifen, abwechselnd mit durchlässigen Zwischenräumen, besteht (Amplitudengitter). Es repräsentiert absorbierende mikroskopische Präparate. Zweitens betrachten wir ein Gitter, das aus abwechselnd erhöhten und vertieften Streifen, welche alle gleich durchlässig sind, durch welche also nur die Phase des durchgehenden Lichtes geändert wird, besteht. Wir setzen weiter voraus, daß die erteilten Phasenänderungen klein sind (Phasengitter). Es repräsentiert die oben erwähnten, vollkommen durchsichtigen mikroskopischen Präparate.

Wir vergleichen nun diese beiden Gitter bei der mikroskopischen Abbildung nach Abb. 1. Beide werden in der hinteren Brennebene F Beugungsbilder der Lichtquelle geben. Unter geeigneten Umständen können die Spektren sogar dieselbe Intensität haben. Das durch Interferenz aus diesen Spektren in der Ebene G' entstehende Bild dagegen kann unmöglich für beide Gitter dasselbe sein, da es nach Struktur und Phase mit dem Objekt übereinstimmen muß, bei dem Amplitudengitter also überall gleiche Phase, bei dem Phasengitter überall gleiche Amplitude zeigt. Das letzte bedeutet offenbar, daß das Bild des Phasengitters gleichmäßig hell, die Gitterstruktur also unsichtbar ist. Daß die Interferenzwirkung der eventuell in beiden Fällen genau gleich aussehenden Spektren verschieden ausfällt, kann nur an ungleichen Phasenbeziehungen liegen[3]).

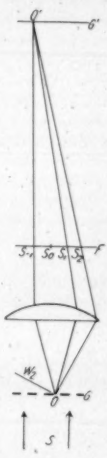


Abb. 1. Beugung bei der Abbildung eines Gitters

In Abb. 2 seien im Vektordiagramm (wie für Wechselstrom gebräuchlich) die Elementarwellen dargestellt gleich nach Verlassen des Gitters. Bei dem Amplitudengitter kommen abwechselnd die unveränderten Schwingungen OP und die schwächere OP' vor, beim Phasengitter abwechselnd OP und OP''. Die abgeänderten Schwingungen kann man im ersten Fall auch durch Superposition von OP und PP', im zweiten Fall von OP und PP'' darstellen. Da die überall gleiche Schwingung OP keine Beugung erzeugt, entstehen die Spektren nur aus PP' bzw. PP'', welche Vektoren angenähert senkrecht aufeinander stehen. Die Spektren des Phasengitters sind daher um 90° in Phase verschoben gegen diejenigen des Amplitudengitters.

Durch verschiedene Ursachen ist die Unsichtbarkeit des Phasengitters selten so vollkommen, wie es die Theorie verlangt. Es ist klar, daß jede kleine Störung zur Folge haben wird, daß die Schwingungen, welche das Bild aufbauen, sich gegenseitig nicht mehr genau kompensieren. Man sieht dann im Bilde Intensitätswechsel, welche zwar dem Objekt nicht ähnlich sind, aber doch eine Andeutung der Struktur geben. Schon die endliche Öffnung des Mikroskops verursacht dies in geringem Maße. Deutlicher erscheint die Struktur des Phasengitters schon durch geringe Änderung der Fokusierung. In Abb. 1 sind die optischen Weglängen OS_0O', OS_1O' usw. alle gleich, diejenigen nach einem über O' liegenden Punkt dagegen etwas verschieden. Daher erzeugt die Interferenz in einer gegen G' versche-

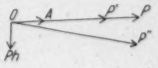


Abb. 2. Vektordiagramm für Amplituden- und Phasengitter

[3]) Die Abbesche Theorie hat offenbar darunter gelitten, daß von ihrem Urheber der Einfluß der Phasen im primären Bild oft nicht erwähnt wurde. Vgl. Abbe, Ges. Abhandlungen, Jena 1904, I, S. 84, 139, 364.

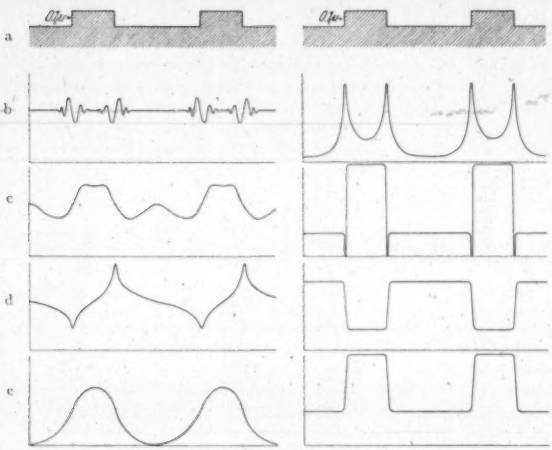
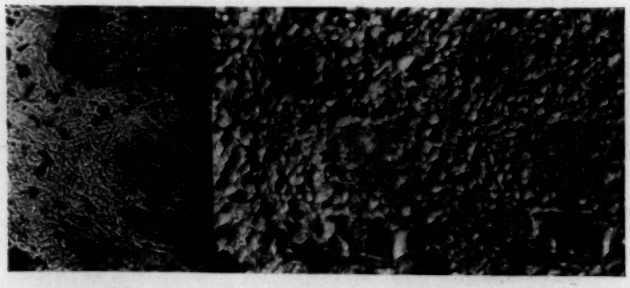


Abb. 3. Berechnete Intensitätsverteilung im Bilde eines Phasengitters
a) Profil des Gitters (Phasenunterschied zwischen Balken und Zwischenräumen 30°). b) Zentrale Beleuchtung, etwas vor dem Fokus. c) das gleiche, 8× weiter hinter dem Fokus. d) Schlierenmethode. e) Relief, welches bei schräg auffallendem Licht wie d) aussieht. f) Schiefe. g) Zentrale Dunkelfeldbeleuchtung. h) Positiver Phasenkontrast. i) Negativer Phasenkontrast.
Gleicher Ordinatenmaßstab bei b), c), d), h) und i), bei f) u. g) 15 × vergr.

benen Ebene nicht mehr überall die gleiche Amplitude, die Struktur zeigt sich um so deutlicher, je weiter die Ebene von der richtigen Einstellung abweicht (Demonstration, vgl. auch das Ergebnis der Rechnung in Abb. 3b und c). Kräftiger erscheint das Phasengitter, wenn man absichtlich in die Beugungsbilder in der hinteren Brennebene F eingreift. Von den verschiedenen Möglichkeiten dazu sei der Fall der schiefen Beleuchtung näher erörtert.

4. Schiefe Beleuchtung

Wenn das direkte Bündel so geneigt wird, daß es gerade noch durch das Objektiv geht, so werden die Beugungsbilder auf einer Seite abgefangen. Dadurch muß eine Unsymmetrie im Bilde entstehen, wie sich leicht nachrechnen läßt (Abb. 3d). Experimentell war die eigenartige Schattenwirkung der schiefen Beleuchtung den Mikroskopikern schon lange vor Abbe bekannt. Der Beobachter bekommt den Eindruck, daß schwachwellige Erhebungen einer weißen Fläche dadurch sichtbar werden, daß die Fläche von einer Seite her beleuchtet wird (Reliefeffekt). Man hat zuerst den Reliefeffekt einer direkten Schattenwirkung des schief durch das Objekt gehenden Bündels zugeschrieben. Toepler[4]) erkannte dann die experimentelle Bedingung für den Reliefeffekt in der Anwesenheit eines nahe am Blendenrand durchfallenden Bündels, welches auch senkrecht durch das Objekt gehen kann (Schlierenmethode). Vor allem für größere Objekte (mit Fernrohr statt Mikroskop) ist diese Schlierenmethode allgemein bekannt. Sie scheint hier zum ersten Male beugungstheoretisch behandelt zu sein. An dem Fehlen einer theoretischen Einsicht liegt es wohl auch, daß sie oft fälschlich als eine Art Dunkelfeldmethode dargestellt wird[5]). Schon aus Toeplers Abbildungen



a) b) c)

Abb. 4. Präparat mit gefärbten und ungefärbten Strukturen bei Phasenkontrastbeobachtung
a) Gewöhnliche Beobachtung mit enger Kondensorblende, die ungefärbten Teile erscheinen nur bei unscharfer Einstellung durch Beckesche Linien.
b) Dieselbe Stelle mit Phasenstreifen für 45° Phasenänderung, die Brechungsunterschiede der ungefärbten Teile werden hell und dunkel wiedergegeben, während auch die gefärbten Teile noch sichtbar sind.
c) Mit 90° Phasenkontrast haben gefärbte und ungefärbte Teile die Rollen vertauscht, so daß die ersteren unsichtbar sind.
(Menschlicher Sympathicusnerv mit Silberfärbung, Apertur 0,65, Vergr. 500 ×)

[4]) A. Toepler, Über die Methode der Schlierenbeobachtung als mikroskopisches Hilfsmittel, nebst Bemerkungen zur Theorie der schiefen Beleuchtung. Pogg. Ann. **127** (1866), 556.

[5]) Vgl. z. B. S. Czapski, Zeitschr. f. Instrumentenkde. **5** (1885), 117.

geht aber deutlich hervor, daß es auf den genannten unsymmetrischen Reliefeffekt ankommt. Nach der Rechnung entsteht die Unsymmetrie nur durch Interferenz mit dem direkten Bündel und verschwindet daher bei Dunkelfeld. Unsere Rechnung zeigt weiter, daß die Schlierenmethode die Struktur des Objekts stark verändert wiedergibt[6]), das scheinbare Profil in Abb. 3e ist gegenüber dem wahren stark abgerundet.

Ganz analog berechnen sich die Erscheinungen, bei der schiefen Dunkelfeldbeleuchtung durch das Wegfallen der einseitigen Beugungsbilder sowie des direkten Bildes, bei der zentralen Dunkelfeldbeleuchtung durch Wegfallen des direkten Bildes allein (Abb. 3f und g).

5. Das Phasenkontrastverfahren

Es wurde in Abschnitt 3 die Unsichtbarkeit des Phasengitters darauf zurückgeführt, daß die gesamten Spektren in der Bildebene nur Schwingungen geben, welche gegen die vom direkten Bündel herrührende Schwingung um 90° phasenverschoben sind. Daraus folgt aber, daß man das Phasengitter einfach dadurch sichtbar machen kann, daß man künstlich in der hinteren Brennebene F die Phase des direkten Bildes um 90° ändert.

Das ist möglich mittels einer „Phasenplatte", eine Glasplatte, welche einen ungefähr 0,25 μ dicken Streifen trägt, etwa aus einer Lackschicht bestehend oder durch schwaches Abätzen vertieft hergestellt. Diese Platte wird in der hinteren Brennebene so eingestellt, daß das direkte Bild auf den Streifen fällt. Durch dieses Hilfsmittel wird nun nach dem obigen das Phasengitter im Bilde wie ein Amplitudengitter erscheinen (Demonstration). Abb. 3 gibt das Resultat der Rechnung, h bei Anwendung eines vertieften Streifens (positiver Phasenkontrast), i für einen erhöhten Streifen (negativer Phasenkontrast). Aus der Zusammenstellung der verschiedenen Methoden in Abb. 3 geht deutlich hervor, daß allein die Phasenkontrastmethode die Struktur möglichst genau wiedergibt. Nur bei Strukturen nahe an der Grenze des Auflösungsvermögens, wo naturgemäß nur eine einfache Wellenform gesehen wird, fällt der Unterschied zwischen den verschiedenen Methoden fort.

6. Die Beugung am Phasenstreifen

Bei dem positiven Phasenkontrastverfahren erscheinen allgemein, wie aus dem Beispiel des Gitters ersichtlich, dickere oder stärker brechende Einzelheiten dunkler, dünnere oder schwächer brechende heller als der Hintergrund. Für den Fall, daß etwa nur an einer Stelle im Gesichtsfeld sich ein kleines Scheibchen befindet, das z. B. hell erscheint, wird man fragen, wo dieses Mehr an Lichtenergie herkommt. Nur unter der beim Gitter leicht erfüllbaren Bedingung, daß der Phasenstreifen nur das direkte Bild auffängt, würde der ganze Hintergrund diese Energie liefern und dadurch unmerkbar wenig dunkler sein. Für das kleine Einzelobjekt könnte das nur durch einen unendlich schmalen Phasenstreifen — und entsprechende Lichtquelle — erreicht werden. Den Einfluß der Breite des Phasenstreifens findet man einfacher nach der Rayleighschen Betrachtungsweise. Danach wird die vom punktförmigen Objekt ausgehende Störwelle am Phasenstreifen gebeugt. Das bekannte Beugungsbild eines Spaltes erscheint dadurch im Bilde neben dem hellen Scheibchen, durch Interferenz mit dem Hintergrund ist es in diesem Falle dunkel. Helle Punkte werden daher mit dunklen Strichen senkrecht zum Phasenstreifen gesehen, welche um so länger und schwächer sind, je schmäler der Phasenstreifen ist. Nimmt man statt eines geradlinigen Streifens einen ringförmigen, so ist der analoge Effekt über alle Richtungen verteilt und dadurch fast unmerkbar.

Zuletzt wurde die Wirkung der älteren Beleuchtungsarten sowie des Phasenkontrastes an einigen Mikrophotographien vorgeführt. In Abb. 4 ist ein Beispiel wiedergegeben.

7. Zusammenfassung

Das verschiedene mikroskopische Aussehen nicht absorbierender Objekte je nach der Beleuchtungsart wird durch folgerichtige Anwendung der Abbeschen Theorie erklärt aus dem Einfluß auf die Beugungsbilder der Lichtquelle. Zugleich ergibt sich die bessere Methode des Phasenkontrastes, wobei nur das direkte Bild der Lichtquelle in seiner Phase geändert wird.

(Eingegangen am 26. September 1935)

[6]) Für Genaueres darüber in anderem Zusammenhang vgl. F. Zernike, Physica **1** (1934), 689.

Die Polarisation des Ramanstreulichtes

Von W. Hanle und F. Heidenreich, Jena

Inhalt: 1. Die Polarisation der Ränder der Rayleighlinien. 2. Polarisation der eigentlichen Ramanlinien. 3. Rotationsverbreiterung der Ramanlinien. 4. Dispersion der Polarisation der Ramanstreuung. 5. Anwendung der Polarisation der Ramanlinien für ihre Zuordnung zu den Molekelschwingungen. — Zusammenfassung.

Ganz allgemein soll die Frage gestellt werden, was man mit der Polarisation des Ramanstreulichtes von Flüssigkeiten anfangen kann.

1. Die Polarisation der Ränder der Rayleighlinien

Die Rayleighlinien, die nicht frequenzverschobenen Linien des Streulichtes, zeigen bekanntlich eine Verbreiterung, die im allgemeinen als Rotationsverbreiterung angesprochen und bei Gasen auch als

solche erkannt wurde. Bei Flüssigkeiten wurde versucht, aus der Intensitätsverteilung zu entscheiden, ob man es mit einer Rotationsverbreiterung zu tun hat oder ob noch andere Ursachen vorliegen. Ein sicherer Entscheid gelingt durch die Untersuchung der zirkularen Polarisation. Die Ränder der Rayleighlinien sind nämlich anders polarisiert als die Mitte. Bei linearer oder natürlicher Einstrahlung ist die Mitte gut polarisiert, während die Ränder stark depolarisiert sind. Bei zirkularer Einstrahlung ist die Linienmitte im gleichen Sinne zirkular polarisiert, die Ränder hingegen sind im umgekehrten Sinne zirkular polarisiert. Sowohl die klassische Theorie von Born und Cabannes, als auch die neuere Theorie von Placzek, geben für den Umkehrfaktor, das ist das Verhältnis von verkehrt zirkular polarisiertem Anteil zu richtig zirkular polarisiertem Anteil, für reine Rotationsverbreiterung den Wert 6. Experimentell hat sich nun ergeben, daß der Umkehrfaktor bei verschiedenen Flüssigkeiten ganz verschieden ist und den größten Wert von 1,7 bei Toluol hat, welches auch die größte Anisotropie und damit die größte Rotationsverbreiterung besitzt. Daraus ist zu entnehmen, daß außer der Rotation noch andere Ursachen für die Verbreiterung existieren.

2. Polarisation der eigentlichen Ramanlinien

Die Ramanlinien sind je nach der Art der betreffenden Molekelschwingung bei linearer bzw. natürlicher Einstrahlung verschieden stark depolarisiert und bei zirkularer Einstrahlung richtig oder verkehrt zirkular polarisiert, und zwar ergibt die Placzeksche Theorie für den Zusammenhang zwischen dem Depolarisationsgrad bei natürlicher Einstrahlung ϱ_n und dem Umkehrfaktor U bei zirkularer Einstrahlung

$$U = \frac{\varrho_n}{1 - \varrho_n}.$$

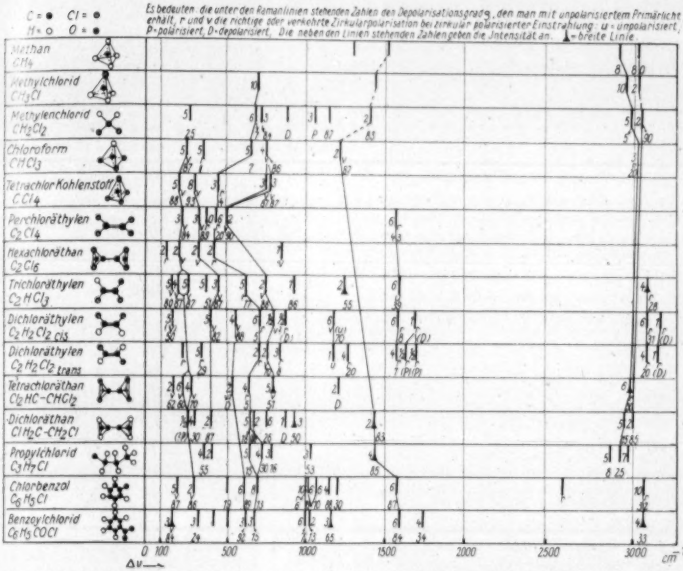
Wir haben nun die Placzeksche Theorie quantitativ geprüft und eine gute Bestätigung bei gut linear polarisierten bzw. zirkular polarisierten Linien, dagegen keine gute Übereinstimmung für die stark depolarisierten bzw. verkehrt zirkular polarisierten Linien gefunden. Untersucht wurden CCl_4, C_6H_6, $C_6H_5CH_3$, C_2H_5OH, $(CH_2)_6$. Der höchste Wert des Umkehrfaktors war 3,5 statt 6 bei den stark depolarisierten Linien $\Delta\nu = 217$ und $\Delta\nu = 313$ von CCl_4. Die Abweichung ist außerhalb der Meßfehler.

3. Rotationsverbreiterung der Ramanlinien

Die Ramanlinien sind ebenso wie die Rayleighlinien nicht einfach, sondern durch die Rotation der Molekel verbreitert. Die Rotation beeinflußt die Schwingung verschieden, je nachdem diese symmetrisch oder nicht symmetrisch ist. Daher ist der Rotationsanteil für die einzelnen Ramanlinien verschieden und diese sind verschieden breit. Es gibt noch andere Ursachen für Verbreiterung. Hier interessieren wir uns nur für die Rotationsverbreiterung. Langseth hat in einem besonders günstigen Fall die einzelnen Rotationslinien trennen können. Hier wurde ein anderes Verfahren angewandt. Ähnlich wie bei den Rayleighlinien ist auch bei den Ramanlinien die Mitte stets richtig zirkular polarisiert, während die Ränder verkehrt zirkular polarisiert sein müssen. Trennt man das Spektrogramm in einen richtig zirkular polarisierten und einen verkehrt zirkular polarisierten Anteil, so kann man bei sehr vielen Ramanlinien erkennen, daß das verkehrt zirkular polarisierte Spektrogramm wesentlich breiter ist als das richtig zirkular polarisierte. Man kann die Verstärkung der Ränder auf dem verkehrt zirkular polarisierten Spektrogramm besonders gut dann erkennen, wenn zwei Ramanlinien benachbart liegen. Auf dem richtig zirkular polarisierten Spektrogramm sieht man zwei Linien, auf dem verkehrt zirkular polarisierten verstärken sich die Linienränder in der Mitte, so daß scheinbar nur eine Linie herauskommt. Auch in dem von Langseth untersuchten Fall bei Ammoniak ist die Hauptlinie richtig zirkular polarisiert, während die Nebenlinien verkehrt zirkular polarisiert sind.

4. Dispersion der Polarisation der Ramanstreuung

Die Placzeksche Theorie gibt für das Gebiet weit außerhalb der Resonanzstellen von der Frequenz unabhängige Polarisationsgrade. Nun hat Sirkar bei Schwefelkohlenstoff bei der Ramanlinie $\Delta\nu = 655$ eine Abhängigkeit der linearen Polarisation von der Frequenz gefunden. Diese Abweichung schien der Prüfung wohl wert, da aber genaue Messungen der linearen Polarisation über einen großen Frequenzbereich wegen des wechselnden Untergrundes Schwierigkeiten machen, wurde die zirkulare Polarisation untersucht. Dies ist in diesem Fall besonders günstig; denn aus den Sirkarschen Angaben folgt, daß die von der Quecksilberlinie 4047 angeregte Ramanlinie richtig, die von der Quecksilberlinie 4358 angeregte Ramanlinie hingegen verkehrt zirkular polarisiert sein müßte. Tatsächlich ergab sich, daß die Ramanlinien nicht nur in diesen beiden Fällen verkehrt zirkular polarisiert sind, sondern auch bei Erregung mit den weit entfernten grünen und gelben Quecksilberlinien der Polarisationsgrad konstant bleibt. Damit sind die Sirkarschen Beobachtungen widerlegt und die Placzeksche Theorie ist auch in diesem Punkt bestätigt. Der Polarisationsgrad der Ramanstreuung ist außerhalb der Absorptionsstellen unabhängig von der Wellenlänge.



Vergleich der Polarisationen und Intensitäten der Ramanspektren verschiedener Chlorverbindungen

5. Anwendung der Polarisation der Ramanlinien für ihre Zuordnung zu den Molekelschwingungen

Bei einigen einfachen Verbindungen, wie Chloroform, ist es Placzek gelungen, aus den Polarisationswerten und aus Symmetriebetrachtungen die richtige Zuordnung der Ramanlinien zu den Molekelschwingungen zu finden. Andererseits hat Kohlrausch aus der Frequenzlage der Ramanlinien und dem Vergleich der Ramanspektren ähnlicher Verbindungen eine Zuordnung wenigstens der stärksten Ramanlinien zu besonders charakteristischen Molekelschwingungen gegeben. Vielleicht kann man beide Methoden verbinden. Denn im allgemeinen wird die Polarisation bei der gleichen Schwingung verschiedener Substanzen erhalten bleiben und sich nur bei starker Symmetrieänderung auch stark ändern. Unter diesem Gesichtspunkt soll die Abbildung zu werten sein, in welcher die Ramanlinien einiger Chlorverbindungen eingezeichnet sind. Die Zahlen an der linken Seite der Linien geben die Intensität, die Zahlen unter den Linien den Depolarisationsgrad (5 bedeutet $\varrho_n = 0{,}05$), r bedeutet richtig zirkular, v verkehrt zirkular polarisiert. Die vertikalen Striche ordnen Linien ähnlicher Frequenzlage und Polarisation der verschiedenen Verbindungen einander zu[1]).

[1]) Weitere Einzelheiten vgl. in der Arbeit von F. Heidenreich, Zeitschr. f. Phys. **97** (1935), 277.

Zusammenfassung

1. Die Polarisation der Ränder der Rayleighlinien wurde untersucht und das Auftreten von anderen Verbreiterungsursachen außer der Rotationsverbreiterung festgestellt.

2. Die zirkulare Polarisation der Ramanlinien einiger Substanzen wurde quantitativ bestimmt und aus dem gemessenen Umkehrfaktor U mit Hilfe der Placzekschen Beziehungen der Depolarisationsgrad ϱ_n berechnet. Für richtig zirkular polarisierte Linien ergeben sich die gleichen Werte für ϱ_n, wie sie bei linearer Einstrahlung erhalten werden. Für verkehrt zirkular polarisierte Linien ergeben sich Differenzen, die außerhalb der Meßfehler liegen.

3. Die Rotationsverbreiterungen der Ramanlinien sind stets verkehrt zirkular polarisiert. Auf Grund dieser Tatsache konnte das Auftreten von frequenzverschobenen Rotations-Schwingungsramanbanden im flüssigen Ammoniak durch Bestimmung der zirkularen Polarisation bewiesen werden.

4. Die von Sirkar gefundene Dispersion der Polarisation der Ramanstreuung wurde experimentell widerlegt. Es ergaben sich für die von Primärlinien verschiedener Frequenz angeregten gleichen Verschiebungen auch stets gleiche Polarisationsgrade.

5. Für eine Anzahl verschiedener Chlorverbindungen wurde eine Zuordnung der Ramanlinien zu bestimmten Molekelschwingungen versucht.

(Eingegangen am 16. Oktober 1935)

Nomographische Darstellung der Sahaschen Gleichung

Von Albrecht Unsöld, Kiel

Inhalt: Entwurf einer graphischen Rechentafel zur Berechnung der thermischen Ionisation. Durchrechnung eines Beispiels.

In vielen Problemen der Astrophysik und der Theorie der Gasentladungen spielt die Berechnung des thermischen Ionisationsgrades nach der Sahaschen Gleichung eine wichtige Rolle. Bezeichnet man die Ionisationsspannung (in Volt) mit χ, die absolute Temperatur mit T und den Partialdruck der freien Elektronen (in Bar) mit P_e, so ist der Bruchteil x der ionisierten Atome[1]) nach Saha bestimmt durch

$$\left.\begin{aligned}\log_{10}\frac{x}{1-x}P_e - \log\frac{2\cdot u_1}{u_0}\\ = -\chi\cdot\frac{5040}{T}+\frac{5}{2}\log T - 0{,}48\,.\end{aligned}\right\} \quad (1)$$

u_0 bzw. u_1 bedeuten dabei die Zustandssumme des neutralen Atoms bzw. des Ions, der Faktor 2 die des Elektrons (Spin), d. h. wenn wir die statistischen Gewichte der einzelnen Quantenzustände mit $g_{0,\varepsilon}$ bzw. $g_{1,\varepsilon}$ und ihre Anregungsspannungen (in Volt) mit $\chi_{0,\varepsilon}$ bzw. $\chi_{1,\varepsilon}$ bezeichnen, so ist[2])

$$\left.\begin{aligned}u_0 &= \sum g_{0,\varepsilon}\cdot 10^{-\chi_{0,\varepsilon}\frac{5040}{T}}\\ \text{und}\qquad u_1 &= \sum g_{1,\varepsilon}\cdot 10^{-\chi_{1,\varepsilon}\frac{5040}{T}}\,.\end{aligned}\right\} \quad (2)$$

Vielfach kann der Term $\log\frac{2\cdot u_1}{u_0}$ überhaupt vernachlässigt werden.

Die Anwendung dieser Gleichung wird ziemlich umständlich, wenn man — wie dies in praxi meist der Fall ist — es mit einem Gemisch mehrerer Elemente zu tun hat. Wenn die Temperatur T und der Gasdruck P_g vorgegeben sind, so muß man nämlich zuerst für eine Reihe von P_e-Werten den Ionisationsgrad der verschiedenen Elemente und hieraus den gesamten Gasdruck P_g berechnen, um dann rückwärts den zu dem vorgegebenen Wert von P_g gehörigen Elektronendruck P_e usw. durch Interpolation zu finden.

Derartige Berechnungen lassen sich beträchtlich vereinfachen durch Anwendung der Nomographie.

Eine Gleichung der Form

$$\varphi(x)+\psi(y)\cdot\chi_1(z)+\chi_2(z)=0 \quad (3)$$

— auf die wir die Sahasche Ionisationsformel bringen werden — läßt sich bekanntlich[3]) darstellen mit Hilfe einer graphischen Rechentafel, auf deren parallelen Skalen AP bzw. $A'P'$ (vgl. Abb. 1, aus der alles übrige zu ersehen ist) die $\varphi(x)$ bzw. $\psi(y)$ aufgetragen sind, während die Abszissen bzw. Ordinaten des 3. Skalenträgers (von A aus gerechnet) gleich $\frac{\chi_1(z)}{1+\chi_1(z)}$ bzw. $-\frac{\chi_2(z)}{1+\chi_1(z)}$ sind.

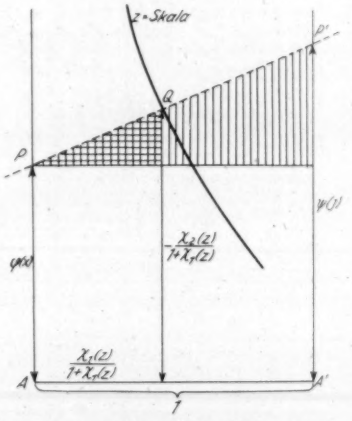


Abb. 1. Nomographische Darstellung der Gleichung $\varphi(x)+\psi(y)\cdot\chi_1(z)+\chi_2(z)=0$

Drei Punkte P, P' und Q der drei Skalen, die auf einer Ablesegeraden liegen, erfüllen dann die Gl. (3). Aus der Ähnlichkeit der schraffierten Dreiecke in Abb. 1 folgt nämlich:

$$\frac{\psi(y)-\varphi(x)}{1}=\frac{-\dfrac{\chi_2(z)}{1+\chi_1(z)}-\varphi(x)}{\dfrac{\chi_1(z)}{1+\chi_1(z)}} \quad (4)$$

oder — nach Ausmultiplizieren — unsere Gl. (3).

Die Sahasche Gleichung (1) kann nun, wenn man noch zur Abkürzung

$$\log K=\log\frac{x}{1-x}P_e-\log\frac{2u_1}{u_0}\approx\log\frac{x}{1-x}P_e \quad (5)$$

setzt, in allgemeinster Weise folgendermaßen auf die Form (3) gebracht werden:

[1]) Wir beschränken uns auf die 1. Ionisation. Die höheren Ionisationsstufen können ganz analog behandelt werden.

[2]) Es ist $e^{-\frac{E}{kT}}=10^{-\chi\cdot\frac{5040}{T}}$, wo E die Anregungsspannung in erg und χ in Volt bezeichnet.

[3]) Vgl. z. B. P. Werkmeister, Das Entwerfen von graphischen Rechentafeln (Nomographie). Berlin 1923.

$$\left.\begin{aligned} &\underbrace{C \cdot \log K}_{\varphi(x)} + \underbrace{C\,\frac{\chi-\chi'}{a}}_{\psi(y)} \cdot a\,\underbrace{\frac{5040}{T}}_{\chi_1(z)} \\ &+ \underbrace{C\left(0{,}48 - \frac{5}{2}\log T + \chi' \cdot \frac{5040}{T}\right)}_{\chi_2(z)} = 0 \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

Die frei verfügbaren Konstanten C, a und χ' können dabei noch so gewählt werden, daß die Rechentafel in dem gewünschten Bereich von χ und T möglichst

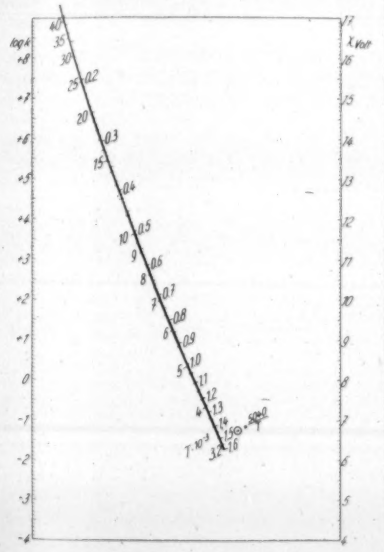


Abb. 2. Nomogramm der Sahaschen Gleichung

genau wird. Abb. 2 zeigt ein mit $C = \frac{1}{8}$, $a = 1$ und $\chi' = 8$ Volt in dieser Weise konstruiertes Nomogramm der Sahaschen Gleichung. Auf der (mittleren) T-Skala ist außer $T \cdot 10^{-3}$ noch die Hilfsgröße $\Theta = \frac{5040}{T}$ aufgetragen[4]).

Zur weiteren Erklärung der Anwendung unserer Tafel wollen wir zum Schluß noch ein einfaches Beispiel durchrechnen:

Welcher Prozentsatz der Natriumatome (Ionisationsspannung $\chi = 5{,}12$ Volt) ist bei der Sonnentemperatur $T = 5700^0$ abs. und einem Elektronendruck $P_e = 100$ Bar $\approx 10^{-4}$ atm noch neutral?

Aus Abb. 2 liest man zu $\chi = 5{,}12$ Volt und $T = 5700^0$ ab: $\log K = 4{,}40$. Da weiterhin $\log \frac{2\,u_1}{u_0} = 0$ ist[5]), so erhält man $\log \frac{x}{1-x} = 2{,}40$ und schließlich den Bruchteil der neutralen Atome $1 - x = 0{,}40$ v. H.

[4]) Man könnte ebensogut z. B. c_2/T wählen.

Zusammenfassung

Die Berechnung des thermischen Ionisationsgrades nach der Sahaschen Formel kann erheblich vereinfacht werden durch Anwendung eines Nomogrammes, das die Gleichgewichtskonstante (5) als Funktion der absoluten Temperatur T und der Ionisierungsspannung χ abzulesen gestattet.

[5]) Nach Gl. (2) dürfen die Zustandssummen u_0 bzw. u_1 praktisch gleich den statistischen Gewichten der entsprechenden Grundterme g_0 bzw. g_1 gesetzt werden. Diese sind nach Ausweis der Spektren $= 2$ bzw. 1 ($^2S_{1/2}$ bzw. $^1S_0$-Term).

(Eingegangen am 12. September 1935)

Über Sondenmessungen in zeitlich veränderlichen Entladungen

Von Werner Koch, Berlin-Reinickendorf
(Aus dem Forschungs-Institut der AEG.)

Inhalt: Einleitung. — 1. Messung der Sondenkennlinien in Wechselstrombögen. 2. Methodik der Untersuchung des Entionisierungsvorganges. 3. Ergebnisse der Sondenmessungen während des Entionisierungsvorganges. — Zusammenfassung.

Einleitung

In den folgenden Ausführungen, die sich mit Sondenmessungen in zeitlich veränderlichen Entladungen befassen, werden 2 Fälle behandelt. Erstens die Untersuchung eines sinusförmigen Wechselstrombogens in Quecksilberdampf bei niedrigem Druck. Zweitens die Untersuchung des Zerfalls eines derartigen Lichtbogenplasmas beim plötzlichen Abschalten der Entladung. Beides sind Fragen, die mit der technischen Anwendung der Gasentladungen in Gleichrichtern und ähnlichen Entladungsgefäßen im Zusammenhang stehen, die aber trotzdem, wie gezeigt werden soll, für den Gasentladungsphysiker von allgemeinem Interesse sind.

1. Messung der Sondenkennlinien in Wechselstrombögen

Hat man es mit einem zeitlich unveränderlichen Plasma zu tun, so erhält man die Stromspannungskennlinie einer Sonde bekanntlich dadurch, daß man nacheinander verschiedene Spannungen an die Sonde anlegt und jedesmal die zugehörigen Ströme mißt. Dasselbe Verfahren, das man zur Sondenmessung im Gleichstrombogen benutzt, kann sinngemäß auf den Wechselstrombogen übertragen werden. Man muß dort ebenfalls nacheinander verschiedene

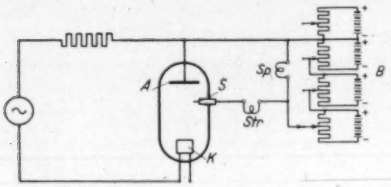


Abb. 1. Schaltung für Sondenmessungen mit Schleifenoszillographen
A = Anode, K = Kathode, S = Sonde, Str = Stromschleife, Sp = Spannungsschleife, B = Akkumulatorenbatterie

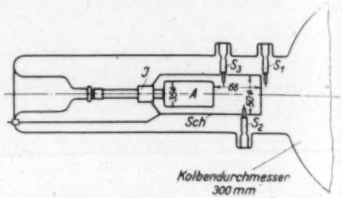


Abb. 2. Anodisches Elektrodensystem des Meßgefäßes
A = Anode, Sch = Schutzrohr, I = Schutzrohrisolator, S_1, S_2, S_3 = Sonden. — Die Glühkathode saß in einem um 90° gegen den Anodenarm versetzten Ansatz an dem Kolben

Gleichspannungen an die Sonde anlegen und die zugehörigen Ströme messen, nur mit dem Unterschied, daß die Messung in jedem Punkt der Brennperiode erfolgen muß. Das geschieht am einfachsten durch Oszillographieren des Sondenstroms. Abb. 1 zeigt die Einzelheiten der einfachen Schaltung. Die einzelnen Spannungsquellen der Batterie B sind durch niederohmige Potentiometerwiderstände überbrückt, an denen die benötigten Spannungen abgegriffen werden können. *Str* und *Sp* sind die Oszillographenschleifen zur Strom- und Spannungsmessung. Das anodische Elektrodensystem des Entladungsgefäßes, an dem die Messungen ausgeführt wurden, ist in Abb. 2 wiedergegeben. Die Anode A ist von einem metallischen Schutzrohr *Sch* umgeben, das ein freies Potential annahm. Vor bzw. in dem Schutzrohr waren 3 Sonden (S_1, S_2 und S_3) angebracht, die aus Wolframdraht von 0,3 mm Durchmesser bestanden und die eine Länge von 5 mm hatten. Die Messungen, die in diesem Abschnitt besprochen werden, beziehen sich auf die Sonde S_1, die an der Schutzrohrmündung sitzt. Das Rohr war außer mit dem hier abgebildeten anodischen Elektrodensystem mit einer Glühkathode versehen, die Spitzenströme von 200 Amp. liefern konnte. Die Temperatur der flüssigen Phase des Quecksilbers, das sich in dem Gefäß befand, konnte genau geregelt und gleichbleibend gehalten werden. Gleichzeitig wurde das übrige Gefäß auf entsprechend höherer Temperatur gehalten, damit der Dampfdruck genau bestimmt war.

In den Abbildungen 3—5 ist eine Meßreihe und ihre Auswertung wiedergegeben. Die Amplitúde des nahezu sinusförmigen Anodenstromes betrug 100 Amp. Der Dampfdruck entsprach einer Quecksilbertemperatur von 46°. In Abb. 3 sieht man die Sondenstromoszillogramme, die zu den verschiedenen angegebenen Gleichspannungen an der Sonde gehören. Für diese Oszillogramme ist kennzeichnend, daß von dem sinusförmigen Verlauf, den der Anodenstrom hat, nur noch wenig übriggeblieben ist. Nur bei Spannungen, die oberhalb des Raumpotentials liegen (vgl. Abb. 3, *h*), also im Gebiet des raumladungsbegrenzten Elektronenstroms, kommt der sinusförmige Charakter zum Vorschein. Die Abwei-

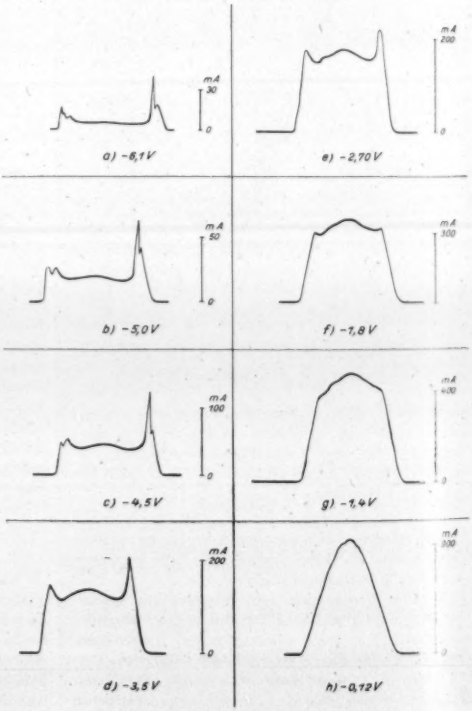


Abb. 3. Oszillogramme des Sondenstromes bei verschiedenen Sondenspannungen

chungen werden um so größer, je negativer die Sondenspannung ist, d. h. je mehr man in das Gebiet der schnellen Elektronen kommt. Der Ionensättigungsstrom dagegen, über den hier keine Messungen wiedergegeben sind, verläuft wieder sinusartig. Zu den Oszillogrammen ist noch zu sagen, daß die Schleife die schnellen Stromänderungen in den Zacken nicht mehr richtig gezeichnet hat. Auf Auswertungen im Gebiet der Zacken wurde deshalb verzichtet. Abb. 4 zeigt im üblichen halblogarithmischen Maßstab drei aus den Oszillogrammen ausgewertete Sondenkurven, die dem

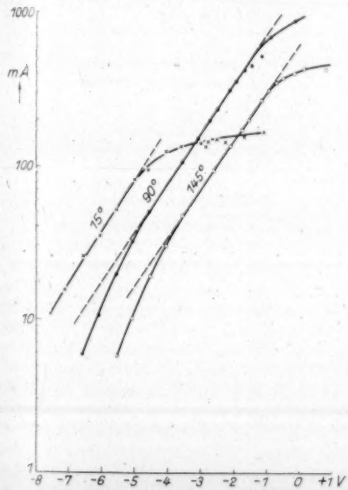


Abb. 4. Aus den Oszillogrammen der Abb. 3 ermittelte Sondenkurven. Die Kurven für 15° und 145° sind um je 1 Volt nach links bzw. rechts versetzt gezeichnet

Anfang (15°), der Mitte (90°) und dem Ende (145°) der Brennperiode entsprechen. Die Kurven für 90 und 145° zeigen Abweichungen von der Linearität, wie sie auch schon u. a. Kömmnick[1]) bei seinen Sondenmessungen im Quecksilberbogen beobachtet hat, deren Ursache aber noch nicht geklärt ist. Ermittelt man aus den Oszillogrammen für weitere Phasenpunkte die Sondenkurven und bestimmt aus allen diesen Kurven das Raumpotential und die Elektronentemperatur, so kann man schließlich die Abhängigkeit des Raumpotentials und der Elektronentemperatur vom Phasenwinkel angeben. Das Ergebnis dieser Auswertungen ist in Abb. 5 enthalten. Aus der Abhängigkeit des Spannungsabfalls über dem Schutzrohr von der Phasenlage sieht man, daß die Entladung eine fallende Stromspannungskennlinie hat. Die Elektronentemperatur hängt, wie man sieht, nicht eindeutig mit dem Spannungsabfall zusammen. Interessant

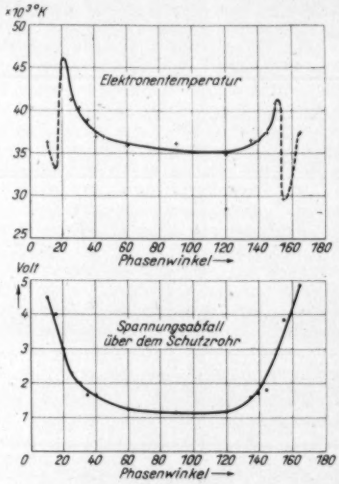


Abb. 5. Elektronentemperatur und Spannungsabfall in Abhängigkeit vom Phasenwinkel
Amplitude des Wechselstromes 100 Amp.
Hg-Temperatur 46°

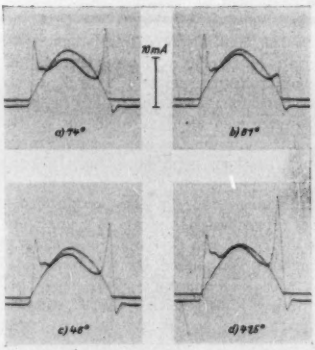


Abb. 6. Druckabhängigkeit des Sondenstromes bei fester negativer Sondenspannung (– 6 Volt)
Amplitude des Wechselstromes ungefähr 90 Amp.

ist des weiteren noch die Druckabhängigkeit der Anomalie der Sondenströme. Aus Abb. 6 ist zu ersehen, daß die Stromzacke am Ende der Brennperiode mit sinkendem Dampfdruck erst absinkt und dann wieder ansteigt. Um den unsymmetrischen

[1]) J. Kömmnick, Ann. d. Phys. (5) **15** (1932), 279.

Charakter der Sondenströme deutlich erkennbar zu machen, ist gleichzeitig mit dem Sondenstrom der Anodenstrom geschrieben. Die gezeigten Anomalien sind übrigens keine besonders schlimmen Fälle. Bei Entladungen in Eisengleichrichtern sind noch wesentlich pathologischere Fälle zu beobachten.

Eine Deutung der Anomalie zu versuchen, ist verfrüht. Diese steht jedenfalls in engem Zusammenhang mit den Abweichungen der Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen von der Maxwellverteilung. Überhaupt kann man immer wieder beobachten, daß das Gebiet der schnellen Elektronen im Geschwindigkeitsspektrum gegen alle möglichen Einflüsse äußerst empfindlich ist. Auf Grund der Unsymmetrie der gemessenen Stromkurven ist dagegen ohne weiteres der Schluß berechtigt, daß der 50periodige Wechselstrombogen unter den untersuchten Bedingungen kein stationäres Gebilde ist. Der Zustand des Bogens ist in jedem Phasenpunkt nicht durch die Stromstärke allein gegeben, sondern hängt auch noch von der Vorgeschichte der Entladung ab, d. h. davon, ob der Strom vorher größer oder kleiner war.

2. Methodik der Untersuchung des Entionisierungsvorganges

Die weiteren Untersuchungen befassen sich nun mit einem nichtstationären Entladungsgebilde in ganz reiner Form, dem zerfallenden Plasma. Das Nichtleitendwerden oder die Entionisierung eines ionisierten Gases erfordert genau wie die Herstellung dieses Zustandes, die Zündung, eine endliche Zeit. Die Zeit, die vom Abschalten der Entladung an, verstreichen muß, bis der letzte Ladungsträger aus dem Entladungsgefäß verschwunden ist, heißt die „Entionisierungszeit". Da diese Größe nicht meßbar ist und außerdem keine praktische Bedeutung hat, benutzt man an ihrer Stelle die „Freiwerdezeit". Diese gibt die Zeit an, die zum Absinken der Ladungsträgerkonzentration auf einen vorgegebenen Wert notwendig ist, der dadurch bestimmt ist, daß das Entladungsgefäß für den betreffenden Zweck wieder verwendungsfähig ist. In unserem Falle waren die Zeiten von der Größenordnung 10^{-4} Sek.

Vorgänge von dieser Dauer kann man heute mit Leichtigkeit mit fast jedem handelsüblichen Braunschen Rohr zeitlich genügend auflösen. Infolgedessen ist es möglich, das beim Wechselstrombogen angewandte Verfahren ebenfalls auf den abklingenden Bogen anzuwenden. Dabei muß man allerdings zwischen Gleichspannungsquelle und Sonde einen Widerstand schalten, weil mit dem Elektronenstrahloszillographen der Strom nur als Spannungsabfall an einem Widerstand gemessen werden kann. An der Sonde selber liegt somit eine veränderliche Gleichspannung. Soll diese systematisch geändert werden, so kann das entweder durch Änderung der Höhe der angelegten Spannung oder durch Änderung des Sondenwiderstandes geschehen. Die bei den Versuchen benutzte Schaltung ist aus Abb. 7 ersichtlich. Das Plattenpaar Pl mißt die Spannung zwischen Sonde und Kathode. Die zugehörigen Ströme wurden aus den erhaltenen und bekannten Spannungs- und den bekannten Widerstandswerten berechnet.

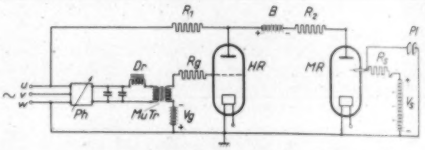


Abb. 7. Schaltung für Sondenmessungen während der Entionisierung

MR = Meßrohr,
HR = Hilfsrohr,
R_1 und R_2 = Belastungswiderstände,
B = veränderliche Gleichspannungsquelle,
Ph = Phasenschieber (Drehtrafo),
$Mu\ Tr$ = Transformator zur Erzeugung von Spannungsspitzen,
Dr = Drossel

Die übrige Schaltung ist ganz ähnlich wie die bei Vorstrommessungen bewährte Schutzschaltung[2]) und ist aus dieser hervorgegangen. Parallel zum Meßrohr MR liegt ein gittergesteuertes Hilfsrohr HR. Die Gitterspannung des Hilfsrohres wird mit Hilfe des Phasenschiebers PH so eingestellt, daß zunächst, wenn die Anodenspannung positiv wird, das Meßrohr allein brennt. Hat dann die Anodenspannung beispielsweise ihren Höchstwert erreicht, kann mittels der Gittersteuerung das Hilfsrohr zum Zünden gebracht werden. Dieses nimmt dem Meßrohr augenblicklich die Spannung weg, das dann erlöschen muß. Denn am Meßrohr liegt jetzt nur noch, wenn man zunächst von der Spannungsquelle B absieht, die Brennspannung des Hilfsrohres. Wird jetzt weiter die Spannungsquelle B eingeschaltet, so hat man an der Anode des Meßrohres wahlweise beliebige Spannungen zur Verfügung und man kann auf diese Weise die Abhängigkeit des Entionisierungsvorganges von der Anodenspannung untersuchen. Die Untersuchung der Abhängigkeit der Entionisierung von dem vorher fließenden Strom kann nach dem vorher Gesagten ohne weiteres durch Schalten des Hilfsrohres an entsprechenden Punkten der Periode geschehen. Am bequemsten übersieht man die Wirkungsweise der Schaltung, wenn man den Strom- und Spannungsverlauf am Meß- bzw. Hilfsrohr betrachtet, der in Abb. 8 schematisch gezeichnet ist. Im ersten Teil der positiven Halbwelle brennt das Meßrohr. Man sieht dementsprechend den Strom und die Brennspannung des Meßrohres. Anschließend brennt das Hilfsrohr

[2]) W. Koch, Phys. Zeitschr. **33** (1932), 937.

und an der Anode des Meßrohres liegt die Brennspannung des Hilfsrohres vermindert um die Spannung der Batterie B. Beide heben sich in dem gezeichneten Beispiel gerade auf. Daran an schließt sich die negative Halbwelle, in der auch das Hilfsrohr nicht brennt. Von dem Vorgang der Entionisierung ist in dieser makroskopischen Darstellung

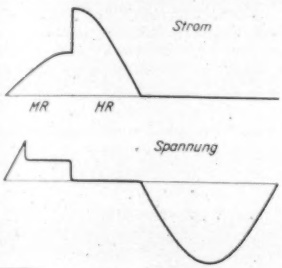


Abb. 8. Strom- und Spannungsverlauf an Meß- und Hilfsrohr

Der Strom wurde an der Stromquelle gemessen, die Spannung zwischen Anode und Kathode von MR

selbstverständlich nichts zu bemerken. Um davon etwas zu sehen, muß die zeitliche Auflösung gegenüber Abb. 8 auf ungefähr das 50fache gesteigert werden. Abb. 9 zeigt ein Elektronenstrahloszillogramm, das mit genügender zeitlicher Auflösung

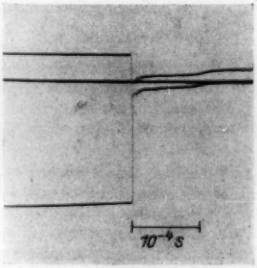


Abb. 9.
Strom- und Spannungsverlauf am Meßrohr während der Entionisierung

Oben ist die Spannung aufgetragen. Der Brennspannungswert ist 22,5 Volt. Die Stromamplitude (untere Kurve) kurz vor dem Erlöschen beträgt 25 Amp. Hg-Temperatur. 50°

die Stelle wiedergibt, wo das Hilfsrohr zündet und die Entionisierung stattfindet. Die Aufnahme bezieht sich auf dasselbe Entladungsgefäß, das bei den im vorigen Abschnitt beschriebenen Versuchen benutzt wurde. Oberhalb der Nullinie ist die Spannung am Meßrohr geschrieben, unterhalb der Strom. Dieses Oszillogramm zeigt als Beispiel einen Fall, bei dem am Meßrohr nach dem Erlöschen noch eine geringe positive Spannung liegt. Ihre Amplitude ist aus dem gleichbleibenden Teil ganz rechts zu entnehmen. Die gleichbleibende Amplitude ganz links ist die Brennspannung des Meßrohres. Im Übergangsgebiet zwischen beiden Gebieten findet die Entionisierung statt. Es taucht jetzt die Frage auf, weshalb wir überhaupt im Spannungsverlauf etwas vom Entionisierungsvorgang bemerken. Diese Frage ist leicht zu beantworten, wenn man das Stromoszillogramm anschaut. Man erkennt, daß nach dem Erlöschen des Rohres noch ein Strom in gleicher Richtung wie vorher weiterfließt. Dieser kommt dadurch zustande, daß die Anode, nachdem sie ihre Anodeneigenschaften verloren hat, zur Sonde geworden ist und als solche aus dem zerfallenden Plasma Elektronen aufnimmt. Entsprechend der verhältnismäßig großen Oberfläche der Anode ist dieser Strom durchaus merklich und erzeugt am Belastungswiderstand einen merklichen Spannungsabfall, so daß wir im Spannungsoszillogramm noch eine Zeitlang eine negativere Spannung als die angelegte Spannung, beobachten. Wählt man die angelegte Spannung um Null herum, so tritt die angelegte Spannung sofort nach dem Abschalten in Erscheinung. In diesem Fall heben sich Elektronen- und Ioneneinstrom in die Anode auf und im äußeren Stromkreis fließt kein Strom.

3. Ergebnisse der Sondenmessungen während des Ionisationsvorganges

Für technische Zwecke sind die bisher gewonnenen Erkenntnisse schon sehr wertvoll. Aber über den Zustand des Plasmas können daraus noch keine wesentlichen Aussagen gemacht werden. Das kann erst auf Grund von Sondenmessungen geschehen. Diese wurden mit der Sonde S_3 (0,3 mm Durchmesser, 5 mm Länge) durchgeführt, die im Schutzrohr dicht vor der Anode saß. In Abb. 10 sind drei typische Oszillogramme, die mit verschiedenen Spannungen V_S und Widerständen R_S nacheinander aufgenommen sind, zusammen kopiert. Das oberste Oszillogramm a ist mit $V_S =$ 100 Volt und $R_S = 1000\ \Omega$ aufgenommen. Die durchlaufenden Zustandspunkte liegen alle, wie sich bei der Auswertung ergibt, in den Sättigungsgebieten der Elektronenströme. Wenn man die Kurve von links nach rechts verfolgt, so sieht man zunächst den gleichbleibenden Wert, der dem brennenden Bogen entspricht. Im Augenblick des Abschaltens gibt es eine sprunghafte Änderung und erst dann klingt der Strom stetig ab. Sobald die Entionisierung genügend fortgeschritten ist, so daß die Elektronenraumladung nicht mehr genügend abschirmend wirkt und außerdem die Sondenspannung hohe positive

Werte erreicht hat, wird die Sonde zur Anode, weil wir ja in einem Gefäß mit Glühkathode arbeiten. Die sich dabei einstellende Entladungsform ist nicht stabil. Das Oszillogramm *b* ist mit $V_S = 50$ Volt

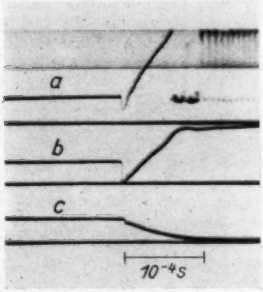


Abb. 10. Zeitlicher Verlauf der Sondenspannung
a) $V_S = 100$ Volt, $R_S = 1000\ \Omega$
b) $V_S = 50$ Volt, $R_S = 1000\ \Omega$
c) $V_S = -50$ Volt, $R_S = 30000\ \Omega$
Strom- und Hg-Temperatur wie in Abb. 9

und $R_S = 1000\ \Omega$ aufgenommen. Die durchlaufenen Zustandswerte liegen in der Nähe der Raumpotentiale. Bei dieser Kurve sieht man an den ersten Entionisierungsvorgang sich noch einen zweiten, längere Zeit dauernden anschließen. Hier-

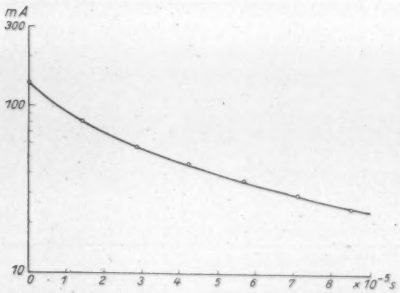


Abb. 11. Verlauf des Elektronen-Sättigungsstromes während der Entionisierung.
(Schnitt durch die Sondenkurven bei + 30 Volt gegen Kathode)

bei handelt es sich wahrscheinlich um die Entionisierung der großen Kugel (300 mm Durchmesser) des Entladungsgefäßes, die längere Zeit in Anspruch nimmt als die Entionisierung des Schutzrohres und während dieser ganzen Zeit können noch von dort Ladungsträger ins Schutzrohr diffundieren. Die unterste Kurve *c* ist mit $V_S = 50$ Volt und $R_S = 3 \cdot 10^4\ \Omega$ aufgenommen und bezieht sich auf den Ionensättigungsstrom. Wir bemerken in seinem Verlauf im Augenblick des Abschaltens nur eine gerade noch wahrnehmbare sprunghafte Änderung, während bei den Elektronenströmen der Sprung ziemlich beträchtlich war, insbesondere bei der Kurve *b*. Diese Tatsachen werden sofort verständlich, wenn man aus den oben gezeigten Oszillogrammen und weiteren zugehörigen die Sondenkennlinien ausrechnet. Dann findet man, nämlich, wie es auch natürlich ist, daß im Augenblick des Abschaltens der Kathodenfall zusammenbricht. Das Raumpotential, das man mit der Sonde mißt, ändert sich sprunghaft um diesen Betrag. In unserem Beispiel sind es 7—8 Volt. Befindet man sich nun mit der Sondenspannung im Sättigungsgebiet des Ionenstromes, so bedingt eine Spannungsänderung um diesen Betrag nur eine geringe Stromänderung. Auf den weiteren Verlauf des Raumpotentials und der Elektronentemperatur während des Entionisierungsvorganges soll erst an anderer Stelle ausführlich eingegangen werden, weil dazu zuviel Einzelheiten besprochen werden müssen. Ohne weiteres verständlich dagegen dürfte die Abklingkurve des Elektronensättigungsstromes (Abb. 11) im halblogarithmischen Maßstab sein. Diese wurde als Schnitt durch die Sättigungswerte der erhaltenen Sondenkurven bei +30 Volt Sondenspannung gegen Kathode erhalten. Aus ihr geht hervor, daß die Geschwindigkeit der Entionisierung mit zunehmender Entionisierung kleiner und kleiner wird.

Zusammenfassung

1. Im 50 periodigen Wechselstrombogen in Quecksilberdampf von niedrigem Druck wurde mit Hilfe von Stromsonden der zeitliche Verlauf des Raumpotentials und der Elektronentemperatur gemessen.

Die Oszillogramme des Sondenstromes zeigten im Gebiet der schnellen Elektronen Anomalien.

2. Mit Hilfe von Braunschen Röhren ist es möglich, auch verhältnismäßig schnelle ablaufende Entladungsvorgänge von (10^{-4}—10^{-5} Sek. Dauer) mit Stromsonden zu untersuchen.

Mit diesem Verfahren wurde das weiteren der Entionisierungsvorgang untersucht und Messungen über seinen zeitlichen Verlauf mitgeteilt.

(Eingegangen am 20. September 1935)

Aufladepotential und Sekundäremission elektronenbestrahlter Körper

Von M. Knoll, Berlin

Inhalt: 1. Definitionen, Versuchsanordnung. 2. Grenzspannung einer homogenen Platte: Abhängigkeit von Elektronengeschwindigkeit und Plattenmaterial. 3. Aufladespannung einer inhomogenen Platte bei periodisch abgelenktem Kathodenstrahl. 4. Abbildung der Sekundäremission inhomogener Körper: Schaltanordnung; Verlauf der Aufladespannung; Sekundärelektronenbild von Metall–Kohleoberflächen; Sekundärelektronenbild von Metallkristallen. 5. Abbildung sekundärer Raumladungen. 6. Abhängigkeit der Sekundäremission vom Einfallswinkel der Primärelektronen. 7. Sekundärelektronenbild der Innenoberfläche einer Kathodenstrahlröhre. 8. Zusammenfassung.

1. Definitionen, Versuchsanordnung

Bestrahlt man einen isoliert im Hochvakuum angebrachten Körper, z. B. eine Metallplatte, mit Elektronen, so werden an seiner Oberfläche Sekundärelektronen ausgelöst. Das Potential, welches der Körper dann gegenüber der Anode bzw. der Kathode der Elektronenquelle annimmt, wird von dem Gleichgewicht zwischen den zufließenden Primärelektronen, den direkt zur Anode wandernden Sekundärelektronen und den Leitungselektronen abhängen, die über den zwischen Anode und Platte liegenden Ohmschen Widerstand abfließen. Wir bezeichnen im folgenden diese Potentialdifferenz mit Aufladespannung (u_p), wenn der Außenwiderstand (R_a) kleiner als der Innenwiderstand (R_i)[1]) der Röhre oder höchstens von derselben Größenordnung wie dieser ist. Bei sehr großem Außenwiderstand (Isolationswiderstand[2]), $R_a \gg R_i$) bezeichnen wir die Aufladespannung mit Grenzspannung (u_g).

Die beschriebenen Untersuchungen hatten hauptsächlich das Ziel, Aufladungserscheinungen in Kathodenstrahlröhren zu studieren. Sie wurden daher mit einer modifizierten Form der Braunschen Röhre durchgeführt, an deren Ende statt eines Leuchtschirms eine kreisförmige Platte angeordnet war (Abb. 1). Die zweite Anode des Elektrodensystems war ein an der Innenwand der Versuchsröhre angebrachter leitender Kohlebelag; die Strahlkonzentration erfolgte durch eine elektrische Linse. Der Durchmesser des Kathodenstrahls in der Plattenebene betrug bei richtiger Einstellung der elektrischen Linse etwa 1 mm; der Brennfleck konnte mittels zweier Magnetspulenpaare in zwei zueinander senkrechten Richtungen über die Platte gelenkt werden. Da die Zahl der von der Platte abfließenden Sekundärelektronen stark von der Feldstärke an der Plattenoberfläche, also von der Geometrie des Elektrodensystems abhängt, läßt die hier angewendete spezielle Elektrodenanordnung genauere Schlüsse natürlich nur

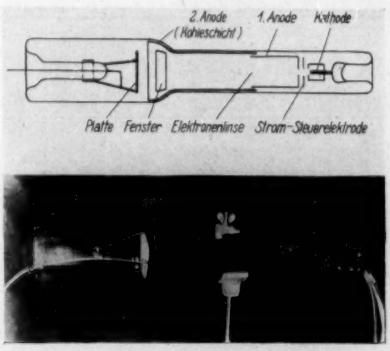


Abb. 1. Schema und Ausführung der Versuchsröhre

auf die Potentialverteilung in Kathodenstrahlröhren zu; die gefundenen Meßergebnisse lassen sich demnach nicht absolut, wohl aber grundsätzlich auf andere Elektrodenanordnungen übertragen.

2. Grenzspannung einer homogenen[3]) Platte

Abhängigkeit von der Elektronengeschwindigkeit. Die Kurven Abb. 2 zeigen die Abhängigkeit der gegen die Anode gemessenen Grenzspannung (u_g) vier verschiedener Ni-Platten von der Anodenspannung (u_a). Bei niedrigen Voltgeschwindigkeiten, bis etwa 100 Volt, wird die Grenzspannung mit steigender Strahlgeschwindigkeit zunehmend negativer, bricht dann plötzlich auf einen von Null nicht sehr verschiedenen Wert zusammen, bleibt etwa bis zur Strahlgeschwindigkeit 2000 Volt nahezu unverändert und steigt dann wieder zu hohen Werten an.

Eine Erklärung für dieses Verhalten geben uns die darunter befindlichen an denselben Röhren mit der schematisch dargestellten Schaltung gemessenen Sekundäremissionskurven. Es ist für sie auf der Abszisse die Primärelektronengeschwindigkeit, auf der Ordinate dagegen die Sekundärelektronenausbeute pro Primärelektron aufgetragen, die sich ergibt, wenn die Platte eine negative Vorspannung

[1]) Der Innenwiderstand ist durch den Quotienten aus Aufladespannung bzw. Grenzspannung und dem Sekundäremissionsstrom zwischen Platte und Anode (i_s) gegeben. Bei den verwendeten Röhren lag er je nach dem durch u_g und i_s (i_p) gegebenen Betriebszustand zwischen 10^8 und 10^9 Ohm.

[2]) Der Isolationswiderstand der Platte war stets $> 10^{10}$ Ohm.

[3]) Erfahrungsgemäß ist die Sekundäremission an verschiedenen Stellen der Platte nicht genau gleich; um einen Mittelwert zu bekommen, wurde daher meist der Elektronenbrennfleck mittels der Ablenkspulen zu einem Strich von 1 bis 3 cm Gesamtamplitude ausgezogen.

von etwa — 100 Volt gegenüber der Anode erhält, die groß genug ist, um sämtliche Sekundärelektronen abzusaugen. Man sieht, daß das Zusammenbrechen der Grenzspannung auf Null bei 100 Volt und ihr neuerliches Ansteigen bei 2000 Volt gerade dort erfolgt, wo der Sekundäremissionsfaktor den Wert 1 überschreitet bzw. wieder unterschreitet.

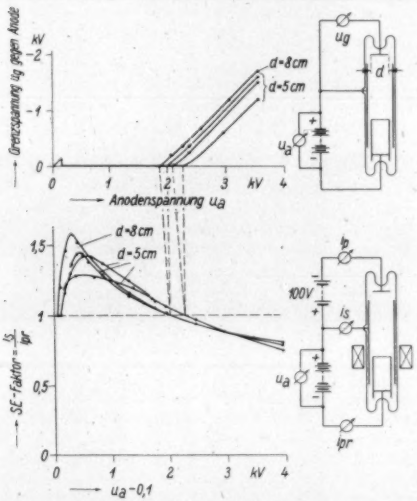


Abb. 2. Grenzspannung und Sekundäremissionskurven homogener Ni-Platten

Die Aufladung einer isolierten Platte im Hochvakuum tritt also stets ein, solange der Sekundäremissionsfaktor des betreffenden Materials kleiner als 1 ist, da dann die aufgebrachten Ladungen nicht wieder abgeführt werden können.

Das erste Ansteigen[4]) des Plattenpotentials erfolgt, wenn Abszisse und Ordinate gleichen Maßstab besitzen, stets unter 45°, da im Endzustand die Platte immer bis auf Kathodenpotential aufgeladen wird. Aber auch das Ansteigen des zweiten Kurvenastes erfolgt unter 45°, da von dort ab die Platte durch die Elektronenbeschießung höchstens auf das negative Potential des Knickpunktes (~ — 2000 Volt) aufgeladen werden kann. Der mittlere Teil der Kurve fällt nicht vollständig mit der Abszisse zusammen, sondern zeigt schwach positive oder negative Spannungen von der Größenordnung 1 Volt, die mit zunehmender Stromstärke der Primärelektronen negativer werden.

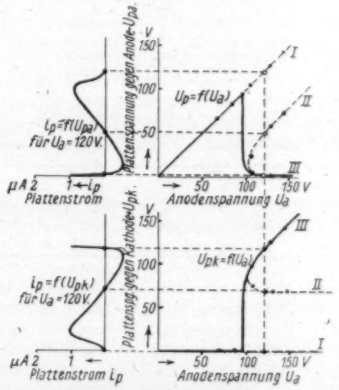


Abb. 3. Verlauf der Grenzspannung im Bereich niedriger Anodenspannung

Wenn man durch genügend langsame Erhöhung der Anodenspannung dafür sorgt, daß sich die Kapazität der Platte durch die Primärelektronen stets auf das volle Kathodenpotential aufladen kann, also alle auf die Platte gelangenden Primärelektronen unter eine Geschwindigkeit von 70 Volt abgebremst werden, so bleibt der Sekundäremissionsfaktor stets unter 1; es ergibt sich der in Abb. 3 mit I bezeichnete, gestrichelt eingetragene Verlauf der Grenzspannung (Ansteigen unter 45°). Natürlich beziehen sich in diesem Fall die auf der Abszisse aufgetragenen Werte von u_a nur auf die Anodenspannung, nicht aber auf die zugehörige Geschwindigkeit der Primärelektronen. Dieser Kurvenverlauf erklärt eine Reihe der als „Pseudohochvakuum" bekannten störenden Aufladungserscheinungen in Entladungsröhren[5]).

Oberhalb von $u_a = 100$ Volt (Abb. 3) kann u_g für jede Anodenspannung drei verschiedene Werte

[4]) Dieser erste Kurvenast entspricht dem von Kalaschnikoff [Zeitschr. f. Phys. **69** (1930), 380] an einer von unserer verschiedenen Elektrodenanordnung zwischen 0 und 150 Volt gemessenen Verlauf. Kalaschnikoff benutzte ein zur Platte paralleles, in 3 mm Abstand angebrachtes Netz als Anode. Er beobachtete bei Glimmer und Quarz einen Zusammenbruch der Grenzspannung schon bei ~ 30 Volt Geschwindigkeit der Primärelektronen (statt bei ~ 100 Volt in der vorliegenden Versuchsanordnung) und erklärt ihn mit dem Überschreiten der Ionisierungsspannung für die an der Platte adsorbierte Gasschicht. Nach unseren Ergebnissen genügt diese Erklärung nicht; wesentlich ist nur, ob der durch die ausgelösten Metallatomelektronen und Gasatomelektronen gegebene Sekundäremissionsfaktor 1 überschritten wird. Die geringere Höhe der von Kalaschnikoff gefundenen Grenzspannung erklärt sich wahrscheinlich aus der höheren Feldstärke an der Plattenoberfläche, die einen steileren Anstieg der Sekundäremissionskurve bedingt.

[5]) Z. B. die Tatsache, daß auf dem Leuchtschirm von Kathodenstrahlröhren der Elektronenfleck häufig erst längere Zeit nach dem Einschalten oder erst nach mehrmaligem Einschalten der Anodenspannung sichtbar wird.

annehmen, entsprechend den drei verschiedenen Schnittpunkten der daneben gezeichneten (gemessenen) i_p/u_p-Kennlinie mit der u_p-Achse[6]). Von den dadurch gegebenen drei Kurven sind nur I und III mit dem Elektrometer meßbar, Kurve II

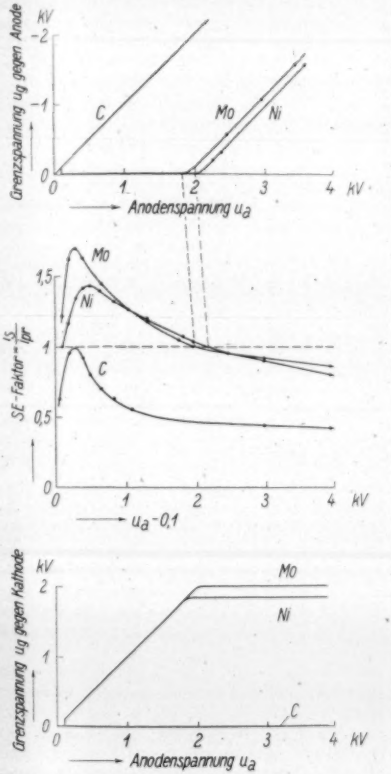


Abb. 4. Grenzspannung und Sekundäremissionskurven homogener Ni-, Mo- und C-Platten

wegen der bei hohen Widerständen vorhandenen Instabilität ihres Schnittpunktes mit der Widerstandsgeraden[6]) nur mit einer Strom-Kompensationsschaltung. Der Verlauf der i_p/u_{pk}-Kennlinie links unten ist identisch mit dem Verlauf der bekannten Dynatronkennlinie.

Abhängigkeit vom Plattenmaterial. Abb. 4 zeigt die Abhängigkeit der Grenzspannung und der Sekundäremission vom Plattenmaterial. Es sind die an je einer geometrisch gleichen Versuchsröhre mit einer Mo-, Ni- und C-Platte gemessenen Werte aufgetragen; die Ni-Kurve ist aus den drei Streuwerten in Abb. 2 für $d = 5$ cm gemittelt. Die Mo-Kurve zeigt ähnlichen Verlauf wie die Ni-Kurve; der Zusammenhang zwischen Grenzpotentialanstieg und Sekundäremissionskurve ist wiederum deutlich. Die C-Kurve zeigt dagegen überhaupt keine Einsattelung, sondern steigt vom Nullpunkt unter 45° dauernd an. Das ist verständlich, wenn man die zugehörige Sekundäremissionskurve betrachtet. Da sie den Wert 1 nicht erreicht, bleibt die Zahl der die Platte verlassenden Sekundärelektronen stets kleiner als die der ankommenden Primärelektronen; sie muß sich also stets bis nahe zum Kathodenpotential aufladen. Zum Vergleich mit der bei Sekundäremissionsmessungen an Verstärkerröhren üblichen Darstellung sind in Abb. 4 unten auch die aus dem oberen Bild entnommenen gemittelten Kurven für u_g gegen Kathode aufgetragen.

Bei der quantitativen Bewertung der Kurven für die wahre Sekundäremission der Metalle ist, wie man schon aus der Streuung der drei unter sich gleichen Ni-Platten in Abb. 2 erkennt, große Vorsicht am Platze. Die Streuungen rühren wahrscheinlich von kleinen Abweichungen in der Vorbehandlung der Platten bzw. von während des Einschmelz- und Pumpprozesses adsorbierten Gasschichten her, die bekanntlich die Sekundäremission stark beeinflussen. Entsprechend dem Ziel der Arbeit wurden jedoch Aufladespannung und Sekundäremission nur unter Bedingungen untersucht, wie sie innerhalb einer mit den technisch üblichen Methoden gut entgasten Hochvakuumelektronenröhre auftreten. Dementsprechend waren alle gemessenen Körper einige Stunden im Hochvakuumofen vorentgast, dann mit der Röhre im Hochvakuum auf 400° ausgeheizt und größtenteils noch vor dem Abschmelzen mittels Hochfrequenz geglüht.

3. Aufladespannung einer inhomogenen Platte bei periodisch abgelenktem Kathodenstrahl

Für den Versuch wurden Nickel und Kohle gewählt, da sie nach Abb. 4 besonders stark verschiedene Aufladespannung zeigen. Auf einer reinen Ni-Platte wurde ein etwa 1 cm breiter Kohlestreifen angebracht (Abb. 5); der Kathodenstrahl wurde mittels des Magnetfeldes senkrecht dazu mit der Frequenz 50 H abgelenkt. Der zeitliche Verlauf der entsprechenden Spannungskurve wurde mit dem Kathodenstrahloszillographen gemessen; der dazu nötige Außenwiderstand war so groß wie möglich, jedoch noch so klein gewählt, daß die von ihm abhängige Aufladungszeitkonstante der Platte bei der

[6]) Maßgebend ist der Schnittpunkt der Kennlinie mit der Widerstandsgeraden $i_p = \frac{U_p}{R_a}$. Für große R_a fällt diese mit der U_p-Achse zusammen.

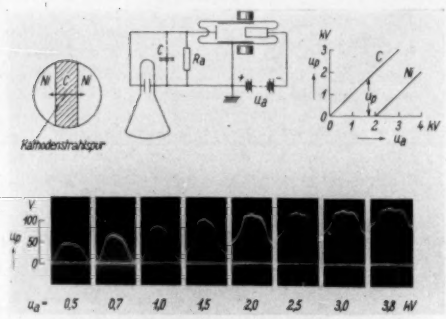


Abb. 5. Aufladespannung einer Ni-Platte mit C-Streifen bei periodischer Berührung mit dem Kathodenstrahl

vorhandenen Ablenkfrequenz das Erreichen der vollen Aufladespannung[7]) zuließ.

Aus den Oszillogrammen geht hervor, daß der Kathodenstrahl bei Anodenspannungen zwischen 500 und 1500 Volt bei Berührung des Ni keine Aufladung verursacht, daß er dagegen jedesmal bei Berührung der Kohle die Platte auf recht beträchtliche negative Spannungen aufzuladen vermag. Die Spannungsamplitude steigt mit zunehmender Anodenspannung an, wie es der statischen Kennlinie entspricht. Oberhalb 1500 Volt[8]) wird auch die Ni-Platte mit aufgeladen, jedoch der C-Streifen noch höher. Entsprechend der statischen Kennlinie sollte seine Amplitude von da an nahezu konstant bleiben; in Wirklichkeit fällt sie nach hohen Spannungen zu ab, was auf die im Verhältnis zum Innenwiderstand ungenügende Größe des Ableitwiderstandes zurückzuführen ist (vgl. Abb. 7). Wegen der erwähnten Zeitkonstante, die bei dem hohen Außenwiderstand für die Aufladung der Plattenkapazität maßgebend ist, zeigen die Flanken der Kurven statt des senkrechten exponentiellen Anstieg und Abfall.

4. Abbildung der Sekundäremission inhomogener Körper

Aus den letzten Oszillogrammen können wir nicht nur den zeitlichen Verlauf und die Signalhöhe, sondern — bei richtiger Phasenlage des Kohlesignals in der Mitte der Zeitachse der Oszillographenröhre — auch die örtliche Lage von Stellen verschiedener Sekundäremission auf der Platte feststellen. Damit ist grundsätzlich eine Untersuchungsmethode der Sekundäremission inhomogener Körper gewonnen. Um nicht nur, wie im Oszillogramm, einen einzigen Querschnitt der Sekundäremissionsverteilung auf der Platte, sondern die Sekundäremission der ganzen Plattenoberfläche gleichzeitig zu beobachten, wurde der Kathodenstrahl in zwei zueinander senkrechten Richtungen abgelenkt.

Schaltanordnung. Das Schema der zugehörigen Schaltung zeigt Abb. 6; sie arbeitet nach ähnlichen Prinzipien, wie sie in der neueren Bildübertragungstechnik üblich sind. Sie beruht darauf, daß die einzelnen Punkte der Platte nacheinander von einem scharfen Kathodenstrahlbündel abgetastet und die so entstandenen, je nach der Sekundäremission des betreffenden Punktes verschieden starken Stromsignale über einen Verstärker dem Steuergitter einer Braunschen Röhre zugeführt werden, deren Kathodenstrahl in derselben Weise synchron zum Kathodenstrahl der Plattenröhre bewegt wird. Sorgt man dafür, daß diese Bewegung so schnell erfolgt, daß das Auge kein störendes Flimmern mehr empfindet, so muß auf der Braunschen Röhre ein Bild der Sekundäremissionsverteilung der Plattenoberfläche entstehen.

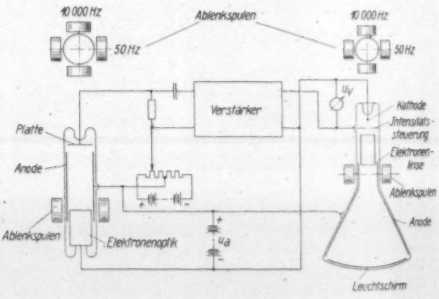


Abb. 6. Schaltanordnung zur Abbildung der Sekundäremission einer elektronenbestrahlten Platte

Zweckmäßig wird dabei für die beiden Ablenkspulenpaare in der einen Richtung eine Frequenz von 10000, in der dazu senkrechten eine solche von 50 H verwendet. Von einer Batterie her kann die Platte eine beliebige Vorspannung gegenüber der Anode erhalten. Die relative Höhe des Sekundäremissionssignals kann durch ein Voltmeter am Verstärkerausgang gemessen werden.

Verlauf der Aufladespannung. Voraussetzung für ein einigermaßen scharfes Bild ist natürlich eine weit größere Flankensteilheit des Signals als in den gezeigten Oszillogrammen. Sie hängt von der aus Plattenkapazität, Außenwiderstand und Innenwiderstand gebildeten Zeitkonstante ab; da die Plattenkapazität nicht wesent-

[7]) Kenntlich am parallelen Verlauf zur Nullinie.

[8]) Daß dies nicht wie in der statischen Kennlinie erst bei ~ 2000 Volt geschieht, hängt wahrscheinlich mit gestreuten Primärelektronen zusammen, die schon auf die Kohleschicht fallen, während sich der Hauptstrahl noch auf dem Nickelsegment befindet.

lich verkleinert werden kann, muß der Außenwiderstand stark herabgesetzt werden. Bei kleinen Außenwiderständen ist die Signalstromstärke nicht mehr durch die Grenzspannung, sondern nur noch durch die in Abb. 7 rechts oben angedeutete Stromdifferenz der betreffenden Sekundäremissionskurven bedingt. Die darunter befindlichen Oszillogramme beziehen sich wie in Abb. 5 auf eine Ni-Platte mit

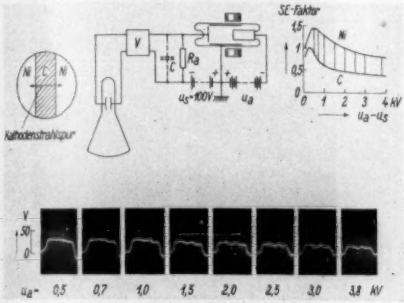


Abb. 7. Stromsignal einer Ni-Platte mit C-Streifen bei periodischer Berührung mit dem Kathodenstrahl

C-Streifen; entsprechend dem niedrigen Außenwiderstand[9]) müssen die Signale entsprechend verstärkt werden, bevor sie zu den Ablenkplatten des Oszillographen gelangen. Das Maximum zwischen 500 und 1000 Volt erklärt sich aus dem dort vorhandenen Stromdifferenzmaximum der beiden Sekundäremissionskurven der Kohle und Nickels. Man erkennt am Verlauf dieser Stromlinie auch die Ursache für das Kleinerwerden der Signalamplitude oberhalb 2000 Volt bei den Oszillogrammen der Aufladespannung Abb. 5, die von dem nicht zu vernachlässigenden Stromverbrauch des Ableitwiderstandes herrührte. Daß sich die oszillographisch aufgenommene Stromkennlinie jetzt nicht mehr bei 1500 bzw. 2000 Volt von der Nullinie abhebt, rührt von der Unterdrückung der Gleichstromamplitude durch den Verstärker her. Die Flanken der Signale sind infolge des zwei Zehnerpotenzen kleineren Plattenwiderstandes nun wesentlich steiler geworden, wodurch die Forderung nach scharfer Bildwiedergabe erfüllt ist.

Sekundärelektronenbild von Metall-Kohleoberflächen. Einen Eindruck der Abbildungsqualität der Methode vermittelt Abb. 8. Auf einer Ni-Platte von 5 cm Durchmesser wurden mehrere Kohlestreifen in Form von Buchstaben angebracht. Der Vergleich des lichtoptischen Bildes mit dem Elektronenbild (rechts oben) zeigt, daß die Kanten der Buchstaben scharf genug sind, um auch

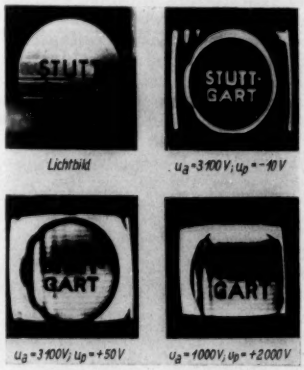


Abb. 8. Sekundäremission einer Ni-Platte mit C-Buchstaben

Einzelheiten der Sekundäremissionsverteilung hervortreten zu lassen. Das kontrastreichste Bild ergibt sich bei negativer Vorspannung der Platte gegen die Anode und zwar oberhalb von etwa − 10 Volt. Da die Kohle wegen ihrer geringeren Sekundäremission gegenüber der Ni-Platte ein negatives Signal gibt, und der Verstärker eine ungerade Zahl von Röhrenstufen besaß, erscheinen die Kohlebuchstaben in Abb. 8 rechts oben hell auf dunklem Grund.

Verändert man die Plattenvorspannung nach positivem Werten zu, so nehmen die Kontraste mehr und mehr ab und verschwinden schließlich bei etwa + 15 Volt fast vollständig. Bei weiterer Erhöhung der positiven Plattenspannung beobachtet man einen eigenartigen Effekt. Es erscheint ein umgekehrtes Bild, dessen Intensität mit steigender positiver Plattenspannung langsam zunimmt (Abb. 8 links unten), dessen Kontraste aber wesentlich kleiner sind als die des vorher beobachteten. Auch bei einer positiven Plattenspannung von + 2000 Volt gegenüber der Anode ist dieses Bild gut sichtbar (Abb. 8 rechts unten).

Die Tatsache der Bildumkehr zeigt, daß die Entstehung der zu den verschiedenen Bildern gehörenden Elektronen verschiedenen Eigenschaften des Plattenmaterials zuzuschreiben ist. Es liegt nahe anzunehmen, daß das Bild bei negativer (bzw. schwach positiver) Plattenvorspannung die Verteilung der langsamen (echten) Sekundärelektronen, das Bild bei stärker positiver Plattenvorspannung dagegen die Verteilung der rück-

[9]) Im vorliegenden Fall mußte, um bei der begrenzten Verstärkung eine genügend hohe Ablenkamplitude am Oszillographen zu erhalten, der Außenwiderstand noch relativ hoch (100000 Ohm) gewählt werden. Die im folgenden wiedergegebenen Bilder sind sämtlich mit Außenwiderständen < 10000 Ohm aufgenommen.

diffundierten bzw. reflektierten Primärelektronen wiedergibt, die so schnell sind, daß sie gegen das in diesem Fall vor der Platte befindliche starke Bremsfeld noch anzulaufen vermögen. Die meisten unserer Beobachtungen der Bildumkehr nicht nur bei Ni-Kohle, sondern auch bei Metallkristallen (Abb. 10), an unebenen Oberflächen (Abb. 13) und bei Isolatoren (Abb. 14) führen zu dem Schluß, daß alle Körper, die eine gute Sekundäremission zeigen, Elektronen schlecht reflektieren und umgekehrt; da aber an anderen Metallkristallflächen auch schon einzelne Kristalle beobachtet wurden, bei denen eine Bildumkehr trotz Vorzeichenwechsels der Plattenspannung nicht eintrat, scheinen vor der Durchführung genauerer Beobachtungen endgültige Aussagen hierüber verfrüht.

Abb. 9. Sekundäremission eines Halbtonbildes

In dem Beispiel Abb. 8 war die Struktur des inhomogenen Körpers (Ni–C) relativ grob. Abb. 9 zeigt, daß die Abtastmethode auch relativ feine Strukturen von Körpern mit verschiedener Sekundäremission zu erkennen erlaubt. Es handelt sich um ein[10]) nach dem üblichen Verfahren hergestelltes fein (~ 60 Linien/cm) gerastertes Klischee aus reinem Elektrolytkupfer, in das vorsichtig Kohlestaub eingerieben wurde. Je nach dem Bildtonwert erheben sich dann kleine blanke Cu-Hügel von größerem oder kleinerem Durchmesser über dem Kohleuntergrund und dementsprechend ist die Sekundäremission an den verschiedenen Stellen verschieden. Bei positiver Plattenspannung tritt wieder die Bildumkehr auf.

Sekundärelektronenbild von Metallkristallen. Als weiteres Beispiel der Sekundäremission inhomogener Körper zeigt Abb. 10 das Sekundärelektronenbild eines silizierten kristallinen Eisenblechs[11]). Man erkennt ohne weiteres einzelne Kristalle wieder, wenngleich wie im Elektronenmikroskop[12]) das Elektronenbild in vieler Hinsicht

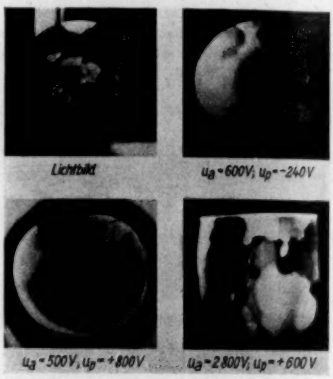


Abb. 10. Sekundäremission der Kristalle eines silizierten Eisenblechs

vom Lichtbild abweicht. Bei positiver Plattenspannung ergibt sich wieder ein Negativ des ursprünglichen Bildes; rechts unten ist ein Teil der Platte durch Verkleinerung der Ablenkamplitude der Plattenröhre vergrößert wiedergegeben. Aus Abb. 11 geht hervor, daß die Sekundäremission derartiger Metallkristalle zwischen Null und dem Maximalwert eine große Zahl von Übergangsstufen aufweist, die im Elektronenbild durch Halbtonwerte wiedergegeben werden. Inwieweit es sich dabei um die Sekundäremission der Metallunterlage oder der an ihr adsorbierten Gasschicht handelt, ist zunächst nicht zu entscheiden. Der Durchmesser der einzelnen Kristalle war hier von der Größenordnung 0,5 cm.

5. Abbildung sekundärer Raumladungen

Daß Sekundärelektronen langsamer Geschwindigkeit vor dem emittierenden Körper eine Raumladung bilden, geht aus dem Verlauf der Sekundär-

[10]) Auf Anregung von Herrn Prof. F. Schröter.

[11]) Für freundliche Überlassung dieses Eisenblechs danken wir Herrn Dr. Wimmer, Dortmund.

[12]) Das Auflösungsvermögen der Elektronenbilder ist bei der Abtastmethode natürlich durch den Durchmesser des Kathodenstrahlflecks (1 bis 0,1 mm) begrenzt; doch wird bei Kristalluntersuchungen im Elektronenmikroskop das hohe Auflösungsvermögen häufig nicht ausgenutzt. Der dort notwendig schiefe Einfall der Primärelektronen, das Beschleunigungsfeld, welches die ursprüngliche Sekundäremissionsverteilung stören kann, der chromatische Bildfehler bei inhomogenen Austrittsgeschwindigkeiten der Sekundärelektronen und gegebenenfalls die Erhitzung und Aktivierung der Kristalloberfläche fallen bei der Abtastmethode weg.

emissionskennlinie der Schirmgitterröhren hervor. Abb. 12 zeigt, daß man unter gewissen Bedingungen mit der Abtastmethode ein Bild erhalten kann, das etwa der sekundären Raumladungsverteilung vor kalten Elektroden entspricht, ähnlich wie mit dem

Abb. 11. Kristalle eines silizierten Eisenblechs. Zwischenstufen der Sekundäremission. $u_a = 3000$ Volt; $u_p = -30$ Volt; $i_{pr} = 5\ \mu A$

Elektronenmikroskop die Raumladungsverteilung vor Glühkathoden[13]) sichtbar gemacht werden kann. Es handelt sich um dieselbe Kristalloberfläche wie in Abb. 11; die Abtastung der Kristalle erfolgte jedoch

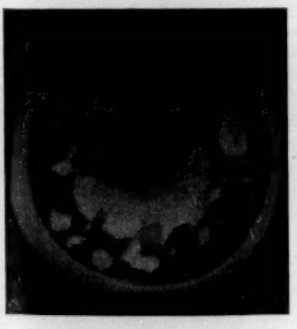


Abb. 12. Wie Abb. 11; wahrscheinlich sekundäre Raumladung vor der Plattenoberfläche. $u_a = 3000$ Volt; $u_p = -30$ Volt; $i_{pr} = 25\ \mu A$

hier mit einem größeren[14]) Elektronenstrom. Man erkennt deutlich, daß das in Abb. 11 über die ganze Platte gleichmäßig scharfe Bild eine kreisförmige Zone starker Unschärfe in der Mitte der Platte aufweist. Die Raumladung würde sich bei der vorliegenden Elektrodenanordnung stets konzentrisch zur Anode ausbilden, da die Feldstärke in der Mitte der Platte am kleinsten und die Raumladungsdichte dort am größten ist. Verschiedene Beobachtungen deuten jedoch darauf hin, daß auch die durch den Einfallswinkel (vgl. Abschn. 6) bedingte Verschiedenheit der Sekundäremission eine Rolle spielt; es steht daher noch nicht mit Sicherheit fest, ob die konzentrische Kreisfigur in Abb. 12 tatsächlich mit der Raumladung oder mit anderen Effekten zusammenhängt.

6. Abhängigkeit der Sekundäremission vom Einfallswinkel der Primärelektronen

Die Abtastmethode ermöglicht auf relativ einfache Weise die Abhängigkeit der Sekundäremission unebener oder unter bestimmten Winkeln

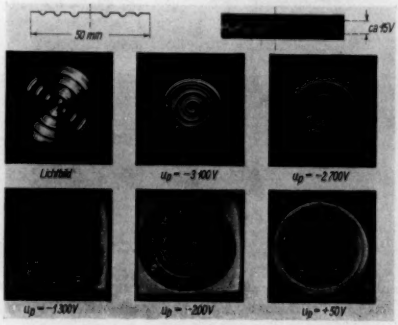


Abb. 13. Sekundäremission einer kreisförmig gerillten Ni-Platte; $u_a = 3900$ Volt

den Primärelektronen ausgesetzter Körper vom Einfallswinkel zu übersehen. Ein Beispiel dafür gibt Abb. 13. Sie bezieht sich auf eine Ni-Platte mit drei konzentrischen kreisringförmigen Vertiefungen, deren Profil links oben aufgetragen ist. Man erkennt besonders gut an dem mittleren unteren Bild, daß maximale Sekundäremission stets an den Rändern der Furchen auftritt; die Sekundäremission ist am Innenrand einer Furche größer als am Außenrand, weil der Kathodenstrahl dort unter einem spitzeren Winkel auftrifft. Bei stark negativer Plattenspannung tritt eine Bremsung der Primärelektronen und damit eine Erhöhung der Ausbeute an Sekundärelektronen ein, so daß dann auch die zwischen den Furchenrändern liegenden, zum Kathodenstrahl normalen Plattenflächen aufgehellt werden. Bei positiver Plattenspannung ergibt sich auch hier noch ein lichtschwaches umgekehrtes Bild der schnellen Elektronen. Die Auswertung derartiger Aufnahmen

[13]) M. Knoll, F. G. Houtermans u. W. Schulze, Zeitschr. f. Phys. **78** (1932), 355.
[14]) Für die Bildschärfe nicht so günstigen.

braucht nicht mit dem Photometer zu erfolgen; es genügt ein über den gewünschten Querschnitt aufgenommenes Oszillogramm (Abb. 13 rechts oben).

7. Sekundärelektronenbild der Innenoberfläche einer Kathodenstrahlröhre

Abb. 14 gibt einen Überblick über die der unmittelbaren Beobachtung fast immer unzugänglichen Aufladungsvorgänge, die sich im Innern einer Elektronenröhre abspielen. Die benutzte Röhre hat dieselben geometrischen Dimensionen wie die vorhergehenden, nur daß statt der Platte ein Ni-Drahtring eingebaut ist, der den Durchtritt,

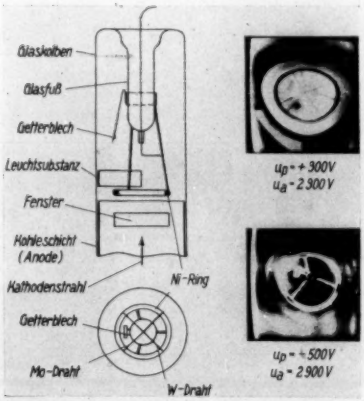


Abb. 14. Sekundäremissionsverteilung im Innern einer Kathodenstrahlröhre

der Elektronen in den rückwärtigen Teil ermöglicht. Die Betrachtung des entstehenden Elektronenbildes zeigt, daß beinahe jede Einzelheit des Röhreninnern sich deutlich abhebt: Zwei gekreuzt über den Ni-Ring gespannte Drähte aus W und Mo, der von drei Drähten gehaltene Ni-Ring selbst, dessen Ränder mehr emittieren als die Mitte wegen des dort streifenden Einfalls der Elektronen, die Einschmelzung mit dem Glasfuß, der aus demselben Grunde am Rand einen hellen Ring besitzt, und darunter ein schräg angebrachtes Getterblech aus Ni. Nicht nur die Leiter, sondern auch die verschiedenen Isolatoren in der Röhre zeigen Verschiedenheiten der Sekundäremission. Von der Glasoberfläche heben sich deutlich ein Leuchtsubstanzstreifen und die Kohleanode ab und in dieser wieder besonders stark die für den Einblick in die Röhre bestimmten Glasfenster. Daß das Bild geometrisch stark verzerrt ist, ist verständlich, wenn man sich die um 90° gekrümmte Auftrefffläche des Kathodenstrahls vorstellt. Wie sich aber zeigt, ist die Tiefenschärfe des primären Kathodenstrahls groß genug, um in Achsenrichtung 10 cm voneinander entfernte Gegenstände einigermaßen scharf abzubilden.

Man erkennt aus Abb. 14, wie ungenügend es ist, wenn man sich bei der Betrachtung der Stromverteilung in einer Elektronenröhre auf die Primärelektronen beschränkt. Tatsächlich gehen von allen Auftreffstellen der Primärelektronen eine große Zahl ebenso starker sich räumlich durchdringender Einzelströme aus, die mit entsprechenden Aufladungen der getroffenen Teile verknüpft sind. Nach den vorliegenden Beobachtungen erscheint es wahrscheinlich, daß mit derselben Abtastmethodik, welche die quantitative Untersuchung des Aufladepotentials von Leitern und die Sichtbarmachung ihrer Sekundäremission ermöglicht hat, auch die entsprechenden Eigenschaften von Nichtleitern erforscht werden können; derartige Untersuchungen würden auch für die Röhrentechnik von gewissem Interesse sein, wo bekanntlich Aufladungen an Isolatoren häufig zu hartnäckigen und schwer übersehbaren Störerscheinungen führen.

Die Arbeit wurde im Röhrenlaboratorium der Telefunkengesellschaft durchgeführt. Herrn Prof. Schröter danke ich für sein großes dauerndes Interesse an den Untersuchungen, den Herren Bartels, Elstermann und Wendt für wertvolle Mitarbeit beim Bau bzw. bei der Untersuchung der Versuchsröhren.

Zusammenfassung

1. Das Aufladepotential einer homogenen Metallplatte im Hochvakuum zeigt in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der Primärelektronen im Bereich von 0 bis 5000 Volt einen diskontinuierlichen Verlauf (Abb. 2 u. 4). Abweichend davon ist das Aufladepotential bei Kohle der Primärelektronengeschwindigkeit direkt proportional (Abb. 4). Das Verhalten beider erklärt sich aus dem Verlauf der zugehörigen Sekundäremissionskurven. Unter entsprechenden Versuchsbedingungen kann auch das Aufladepotential der Metalle proportional mit der Anodenspannung (nicht mit der Primärelektronengeschwindigkeit am Auftreffpunkt) der Elektronenquelle zunehmen; dies erklärt gewisse Erscheinungen des Pseudohochvakuums.

2. Die oszillographische Messung der Aufladespannung einer inhomogenen Platte (Ni + O), über die ein Kathodenstrahlbündel periodisch hin- und herbewegt wird, zeigt den aus den statischen Messungen und den elektrischen Eigenschaften der Röhre erwarteten Verlauf (Abb. 5).

3. Verbindet man die inhomogene Platte über einen Widerstand mit der Anode einer Kathodenstrahlröhre, deren Elektronenbündel in zwei Richtungen mit der Frequenz 50 und 10000 Hz abgelenkt

wird, und führt man die am Widerstand entstehenden Spannungsimpulse über einen Verstärker dem Gitter einer synchron gesteuerten Braunschen Röhre zu (Abb. 6), so erhält man durch den mit dem Auftreffort des Kathodenstrahls wechselnden Sekundäremissionsstrom auf der Braunschen Röhre ein scharfes Bild der Sekundäremissionsverteilung der Plattenoberfläche (Abtastmethode).

4. Derartige Bilder (Abb. 8—14) zeigen gute Kontraste bei negativer Plattenspannung gegenüber der Anode. Mit zunehmend positiver Plattenspannung verschwinden die Kontraste mehr und mehr; bei + 15 Volt ist das Bild völlig verschwunden. Bei höheren positiven Plattenspannungen (bis einige Tausend Volt) tritt ein schwächeres umgekehrtes Bild auf, das wahrscheinlich von reflektierten Primärelektronen herrührt.

5. Wesentliche Unterschiede in der Höhe des Sekundäremissionssignals zeigen Ni und C (Abb. 8) sowie Cu und C. Durch Einreiben von Graphitstaub in ein Cu-Raster kann die Abtastmethode auch zur Bildübertragung benutzt werden (Abb. 9). Sie ist außerdem geeignet zur Aufnahme der Sekundäremissionsverteilung von Metallkristallen (Abb. 10, 11), zur Untersuchung der Abhängigkeit der Sekundäremission vom Einfallswinkel der Primärelektronen (Abb. 13) und wahrscheinlich zur Abbildung sekundärer Raumladungen (Abb. 12).

6. Durch passende Wahl der Versuchsbedingungen läßt sich mit der Abtastmethode die Sekundäremissionsverteilung bzw. Ladungsverteilung an der Innenoberfläche einer Elektronenröhre sichtbar machen (Abb. 14). Die Beobachtungen zeigen, daß auf ähnliche Weise auch die Sekundäremission von Isolatoren untersucht werden kann.

(Eingegangen am 22. Oktober 1935)

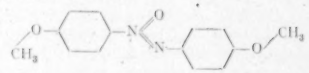
Feldstärke- und Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten anisotroper Flüssigkeiten

Von W. Kast, Freiburg i. Br.

Inhalt: 1. Deutung der Feldstärkeabhängigkeit der D.K. als Dipolsättigungseffekt. 2. Berechnung des Effektes. 3. Vergleich mit der Erfahrung. 4. Folgerungen für die Gruppenbildung der Moleküle. — Zusammenfassung.

1. Deutung der Feldstärkeabhängigkeit der D.K. als Dipolsättigungseffekt.

Im Gegensatz zu dem Verhalten der gewöhnlichen Flüssigkeiten zeigen die anisotropen Schmelzen gewisser hoher organischer Verbindungen eine deutliche Änderung ihrer D.K. durch nicht einmal besonders starke magnetische und elektrische Felder. Die Messungen sind meistens an p-Azoxyanisol als dem am leichtesten zugänglichen Vertreter dieser Verbindungen ausgeführt. Dieses hat folgenden chemischen Aufbau:



und schmilzt bei 116° zu einer trüben Schmelze, die bei 134° in eine gewöhnliche klare Flüssigkeit übergeht. Wir denken uns die trüben Schmelzen als ein Aggregat anisotroper Elementargebiete, in denen eine große Anzahl Moleküle in paralleler Lage vereinigt sind, und schreiben die Trübung den Diskontinuitäten des Brechungsexponenten zu, die an den Grenzen dieser Gebiete auftreten. Ein magnetisches Feld ordnet alle diese Molekülgruppen infolge ihrer diamagnetischen Anisotropie mit den Achsen parallel zu den Kraftlinien und bringt dadurch die Trübung zum Verschwinden. Gleichzeitig tritt in einem mit der Schmelze gefüllten Kondensator, dessen Platten senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien stehen, eine Verkleinerung der D.K. auf, die anzeigt, daß die Orientierung in Feldern von wenigen tausend Gauss bereits bis nahe an die Sättigung fortgeschritten ist[1]) (Abb. 1).

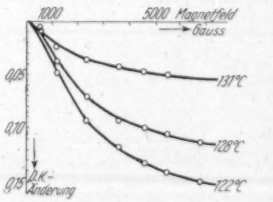


Abb. 1. Änderung der D.K. von kr.-fl. p-Azoxyanisol durch ein magnetisches Feld

Machten wir uns zur Deutung dieser Verkleinerung der D.K. zunächst die Vorstellung, daß die Molekülgruppen auch dielektrisch anisotrop wären in dem Sinne, daß die Richtung der Molekülachsen die Richtung der kleinsten D.K. sei, so stieß diese Auffassung mit der Beibringung weiteren experimentellen Materials auf Schwierigkeiten. Einmal erscheint es nach dem Bau des Moleküls und dem Vorzeichen seiner diamagnetischen Anisotropie unwahrscheinlich, daß die Längsachse die Richtung der kleinsten Polarisierbarkeit ist. Man muß vielmehr in dieser Richtung die größte Polarisierbarkeit erwarten, was durch optische Untersuchungen[2]) an den Kristallen von p-Azoxyanisol auch nachgewiesen werden konnte, nachdem die Lage der Moleküle in denselben aus Röntgenuntersuchungen[3]) bekannt war.

---

[1]) W. Kast, Ann. d. Phys. (4) **73** (1924), 145.
[2]) W. Kast, Ann. d. Phys. (5) **19** (1934), 571.
[3]) F. Würstlin, Zeitschr. f. Krist. (A) **88** (1934), 185.

Zum anderen sollte in einem elektrischen Felde, in dem die Richtung der größten D.K. parallel zu den Kraftlinien gestellt werden muß, eine Vergrößerung der D.K. auftreten in Verbindung mit einer Querstellung der Teilchen zu den Feldlinien. Nun haben aber Kapazitätsmessungen von Jezewski[4]) in einem hochfrequenten Meßkreis bei Überlagerung einer Gleichspannung ebenfalls eine Verkleinerung der D.K. ergeben (Abb. 2), während

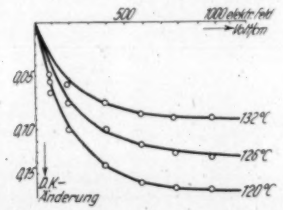
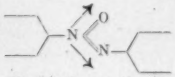


Abb. 2. Änderung der D.K. von kr.-fl. p-Azoxyanisol durch ein elektrisches Feld (Messungen von Jezewski)

das Röntgenbild[5]) für das elektrische genau wie für das magnetische Feld eine Parallelstellung der Teilchen der Schmelze zu den Feldlinien zeigt, indem der Flüssigkeitsring in beiden Fällen im Sinne eines Faserdiagramms parallel zu den Kraftlinien aufspaltet.

Aus dieser Einstellung im elektrischen Felde muß nun notwendig auf die Existenz eines Dipolmomentes geschlossen werden, das parallel zur Richtung der Molekülachsen liegt. Ein solches Moment ist auch modellmäßig durchaus zu verstehen, nachdem man von dem sehr kleinen Moment des N_2O ($N{\equiv}N{=}O$) her weiß, daß die Momente vom fünfwertigen Stickstoff zum dreiwertigen Stickstoff bzw. zum Sauerstoff sehr nahe gleich sind:



Nach dieser Feststellung sollte aber die Diskussion der in beiden Feldern beobachteten Verkleinerung der D.K. vom Standpunkte des Dipolsättigungseffektes erfolgen. Dadurch nämlich, daß das magnetische Feld die Molekülgruppen infolge ihrer diamagnetischen Anisotropie festhält, verhindert es, genau wie die überlagerte Gleichspannung, daß die Dipole dem hochfrequenten Meßfeld folgen.

2. Berechnung des Effektes

Für die Berechnung des Dipolsättigungseffektes beschränken wir uns auf die Wirkung des elektrischen Feldes als die einfachere. Unter diesen Verhältnissen ist auch bei gewöhnlichen Flüssigkeiten, z. B. dem Äthyläther, wenigstens der Beginn dieses Effektes bereits beobachtet und durchgerechnet worden[6]), doch dürfen wir hier, wo die Beobachtungen bis in die Nähe der Sättigung reichen, die dort gemachten Vereinfachungen nicht übernehmen. Wir gehen aus von den Ausdrücken für die Polarisation und das innere Feld. Es gilt:

$$\text{Polarisation } P = n\cdot\alpha_0\cdot F + n\cdot\mu\cdot L\left(\frac{\mu F}{kT}\right)$$

und

$$\text{inneres Feld } F = E + \frac{4\pi}{3}P\,,$$

wobei n die Zahl der Moleküle pro Kubikzentimeter, α_0 ihre Polarisierbarkeit und μ ihr Dipolmoment ist, während k den Boltzmannfaktor, T die absolute Temperatur und E das äußere elektrische Feld bedeuten. Mit der üblichen Annäherung der Langevinschen Funktion durch das erste Glied ihrer Entwicklung:

$$L(x) = \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + - \cdots,$$

kommt man zu den für die üblichen Dipolmomente und kleine Feldstärke gültigen Beziehungen:

$$\frac{4\pi}{3}P = \frac{4\pi}{3}n\cdot\alpha_0\cdot F + \frac{4\pi}{3}\,\frac{n\mu^2}{3kT}\cdot F = \Theta\cdot F,$$

$$E = (1-\Theta)\cdot F$$

und

$$\varepsilon = \frac{1+2\Theta}{1-\Theta}\,.$$

Während man nun für die Berechnung des Beginnes des Dipolsättigungseffektes so vorgehen kann, daß man in der Langevinschen Funktion noch das nächste Glied hinzunimmt, in diesem Korrektionsglied aber noch mit der nur für kleine Spannungen gültigen Beziehung für das innere Feld rechnet, müssen wir hier in den Ausdrücken für die Polarisation und das innere Feld die ganze Langevinschen Funktion

$$\mathfrak{L}(x) = \mathfrak{Cot}\,x - \frac{1}{x}$$

einsetzen. Wir führen nun in den drei Gleichungen für P, F und ε die Funktion Θ ein und erhalten folgende Beziehungen:

$$\frac{4\pi}{3}P = \Theta\cdot F - \frac{4\pi}{3}n\mu\cdot G\left(\frac{\mu F}{kT}\right),$$

$$E = (1-\Theta)\cdot F + \frac{4\pi}{3}n\mu\cdot G\left(\frac{\mu F}{kT}\right)$$

und

$$\varepsilon = \frac{1+2\Theta - \dfrac{8\pi}{3}\cdot\dfrac{n\mu^2}{3kT}\cdot H\left(\dfrac{\mu F}{kT}\right)}{1-\Theta + \dfrac{4\pi}{3}\,\dfrac{n\mu^2}{3kT}\cdot H\left(\dfrac{\mu F}{kT}\right)}$$

[4]) M. Jezewski, Zeitschr. f. Phys. **51** (1928), 159.
[5]) W. Kast, Zeitschr. f. Phys. **71** (1931), 39.
[6]) J. Herweg, Zeitschr. f. Phys. **3** (1920), 36.

mit den beiden transzendenten Funktionen:

$$G(x) = \frac{x}{3} - \mathfrak{Cot}\, x + \frac{1}{x}$$

und

$$H(x) = 3\,\mathfrak{Cot}^2 x - \frac{3}{x^2} - 2\,.$$

Mit dem Grenzwert $H(x) = 1$ wird in dem Ausdruck für die D.K. im Zähler und Nenner gerade der Anteil der Orientierungspolarisation abgezogen, so daß die D.K. im Sättigungszustand gleich dem Wert$_0$ für die feste Substanz wird.

3. Vergleich mit der Erfahrung

Betrachtet man nun die Kurven auf den Sättigungswert, so sieht man, daß dieser hier noch weit über dem Wert für den festen Zustand liegt. Es ist z. B. für 120°:

$$\varepsilon_0 = 5{,}29; \quad \varepsilon_{\text{Sätt.}} = 5{,}13; \quad \varepsilon_{\text{fest } 20^\circ} = 2{,}3.$$

Es handelt sich hier also offenbar um eine erste Stufe des Sättigungseffektes, bei der nur ein Teil der Orientierungspolarisation entfällt, der Anteil nämlich, der dem mittleren Moment der großen Molekülgruppen entspricht, während entweder die einzelnen Dipolmoleküle innerhalb derselben hinlänglich beweglich sein müssen, um ihrerseits noch einen Orientierungsanteil zur Polarisation zu liefern, oder aber neben den zu Gruppen zusammengefaßten Molekülen auch Einzelmoleküle existieren müssen. Die Abnahme des Sättigungswertes der D.K.-Verkleinerung mit der Annäherung an den Klärpunkt demonstriert dann, je nach der Richtigkeit der einen oder der anderen Auffassung, entweder die Abnahme des mittleren Momentes der Gruppen durch die wachsende Beweglichkeit ihrer Moleküle oder die Abnahme der Zahl der Molekülgruppen pro Kubikzentimeter.

Zum Vergleich mit der Erfahrung ermitteln wir nun aus der Beziehung für den Sättigungswert der D.K. unter Einsetzung des für die erste Stufe beobachteten Grenzwertes die Größe $n\mu^2/kT$, wobei jetzt unter n die Zahl der Molekülgruppen pro Kubikzentimeter und unter μ ihr mittleres Moment zu verstehen ist. Nach erfolgter Tabellierung der Funktionen $G(x)$ und $H(x)$ kann nun ε und $\frac{E\cdot\mu}{kT}$ als Funktion von x berechnet, also ε als Funktion von $\frac{E\cdot\mu}{kT}$ gezeichnet werden. Gelingt es, durch geeignete Wahl des Maßstabes diese Kurve mit der für die Abhängigkeit von ε von E beobachteten zur Deckung zu bringen, so sind die Voraussetzungen der Rechnung erfüllt. Die Abb. 3 zeigt, wie gut die beobachteten Punkte auf der mit dem Werte $\frac{\mu}{kT} = 1{,}4$ berechneten Kurve liegen. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß der erste eingetragene Meßpunkt den Nullpunkt der experimentellen Kurve darstellt. In der Messung ist also der erste quadratische Abfall der Kurve unterdrückt und zwar offenbar dadurch, daß sich wegen der leichten Orientierbarkeit der Teilchen durch ein elektrisches Feld bei einer mit 19 Volt an dem Kondensator mit 2,1 mm Plattenabstand angenommenen hochfrequenten Meßspannung schon nicht mehr der normale Wert der D.K. ergibt. Es ist also wichtig, vor Berechnung der Größe Θ aus dem Wert der D.K. ohne überlagerte Gleichspannung sich Rechenschaft darüber zu geben, ob die Hochfrequenzamplitude auch klein genug ist.

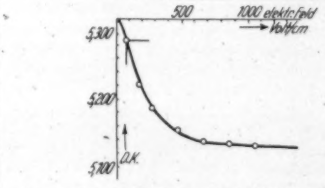


Abb. 3. Berechneter Verlauf des Dipolsättigungseffektes. o–o–o Meßpunkte von Jezewski für kr.-fl. p-Azoxyanisol, 120° C

Abgesehen von dieser unsicheren Extrapolation, die durch keine Zahlenangaben gestützt werden kann, macht auch die Möglichkeit einer Wechselwirkung zwischen den einzelnen Molekülgruppen die Ermittlung genauer Zahlen vorerst unmöglich. Denn wir müssen es offen lassen, dieser Wechselwirkung durch die nach Honda[7]) modifizierte Langevinsche Verteilungsfunktion

$$dN = e^{\frac{\mu F}{kT+\varphi}\cdot\cos\vartheta} \sin\vartheta\, d\vartheta$$

Rechnung zu tragen und können daher unter Vernachlässigung der Größe φ vorläufig nur die Größenordnungen von n und μ abschätzen. Wir finden für

$\frac{n\mu^2}{kT} =$	120^0	126^0	132^0
	$8{,}0\cdot10^{-3}$	$6{,}4\cdot10^{-3}$	$4{,}7\cdot10^{-3}$.

Unter Einsetzung des Wertes für kT ergibt sich daraus für $n\mu^2$ die Größenordnung 10^{-16}. Aus $\frac{\mu}{kT} = 1{,}4$ berechnet sich dann für μ die Größenordnung 10^{-13}, wonach also etwa 10^5-Moleküle in einer Molekülgruppe vereinigt sein sollten, eine Zahl, die mit den auf anderen Wegen gewonnenen Größenvorstellungen sehr gut übereinstimmt. Die besondere Größe des Gruppenmomentes ist also für die leichte Orientierbarkeit der anisotropen Schmelzen in elektrischen Feldern verantwortlich, während andererseits die Größe $n\mu^2$ ein bis zwei Größenordnungen unter dem normalen Wert liegt, die Zahl n der Gruppen pro Kubikzentimeter also zu klein ist, als das eine Selbsterregung eintreten könnte.

[7]) K. Honda, Tokio Sc. Rep. **3** (1914), 171.

Wegen der Empfindlichkeit der Zahlen gegen die Art der Extrapolation lassen die bisherigen Messungen auch noch keine Entscheidung darüber zu, ob mit der Annäherung an den Klärpunkt etwa die Zahl der Teilchen konstant bleibt und nur ihr mittleres Moment abnimmt oder umgekehrt. Wir sind jedoch mit entsprechenden Messungen beschäftigt und hoffen, bald auf diese Frage zurückkommen zu können.

4. Folgerungen für die Gruppenbildung der Moleküle

Wir möchten aber hier an diese Betrachtungen noch einige grundsätzliche Überlegungen anknüpfen. Wir haben festgestellt, daß die hier vorliegende gesättigte Verkleinerung der D.K. nur eine erste Stufe

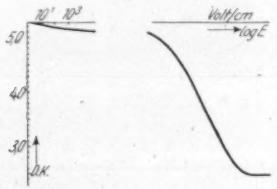


Abb. 4. Schematischer Verlauf der D.K. von kr.-fl. p-Azoxyanisol bei hohen Feldstärken

des Abfalles darstellt, der schließlich bis etwa zu dem Wert für die feste Substanz führen muß, dann nämlich, wenn die Spannung so hoch ist, daß auch die einzelnen Dipolmoleküle festgehalten werden (Abb. 4), wobei es unwesentlich ist, ob diese Feldstärken überhaupt erreicht werden können Es ist aber klar, daß eine solche Stufe nur auftreten kann, wenn eine einheitliche Teilchengröße existiert. Beim Vorhandensein aller möglichen Größen kann der Abfall der D.K. wohl auch schon frühzeitig einsetzen, muß aber monoton verlaufen. Bei der Existenz mehrerer diskreter Teilchengrößen könnte er sich in mehreren Stufen vollziehen.

Ganz entsprechendes gilt nun auch für den Verlauf der D.K. mit der Frequenz. Auch hier werden die Teilchen verschiedener Größen nacheinander ausfallen und ein stufenartiger Verlauf mit mehreren getrennten Dispersionsgebieten wird wieder das Vorhandensein diskreter Teilchengrößen beweisen. Derartige Kurven hat nun Luthi[8]) an Lösungen von Nitrobenzol und Alkoholen in Shellöl erhalten (Abb. 5). Nun sind die Verhältnisse bei der Frequenzabhängigkeit der D.K. nicht so durchsichtig, weil die Lage des Dispersionsgebietes nicht allein durch die Größe der Teilchen bestimmt wird, sondern auch durch die Reibungskraft, die bei der Drehung auftritt. Luthi neigt dazu, gerade diese Reibungsverhältnisse für das Auftreten verschiedener Dispersionsgebiete verantwortlich zu machen, weil ihm die Existenz diskreter Teilchengrößen unwahrscheinlich scheint, deren Molekülzahlen sich (unter gleichen Reibungsbedingungen) wie 1 zu 264 verhalten würden. Er nimmt vielmehr an, daß sich ein gelöstes Molekül entweder zwischen den Molekülen des dicken Shellöles oder aber zwischen artgleichen Molekülen dreht. Doch versagt diese Deutung bei den Alkoholen, bei denen das zweite Dispersionsgebiet noch nicht auf den optischen Wert der D.K. führt, so daß noch ein drittes zu erwarten ist. Außerdem erscheint es schwer vorstellbar, daß das Dispersionsgebiet, das der Reibung von Nitrobenzolmolekülen in Nitrobenzol entspricht, bei einer Wellenlänge von mehreren Dezimetern, also einer

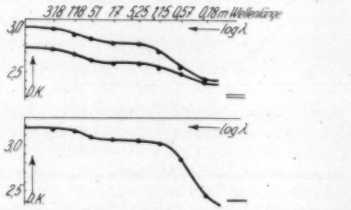


Abb. 5. Verlauf der D.K. von 1. Amylalkohol 15 v. H., 2. Butylalkohol 7,5 v. H., 3. Nitrobenzol 5 v. H. in Shellöl BL3 bei hohen Frequenzen (nach Messungen von Luthi)

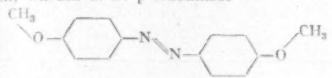
Frequenz der Größenordnung 10^9 Hertz liegen soll. Wenn aber Luthi, um diese Schwierigkeit zu umgehen, die Anhäufungen von gelösten Molekülen in dem Shellöl als Gruppen mit innerer Regelmäßigkeit im Sinne Stewarts ansehen will, so ist es bis zu unserer Auffassung, daß diese Verbände sich als Ganze drehen sollen, kein sehr großer Schritt mehr.

Die Existenz einer bestimmten Größe der Molekülgruppen, die für die anisotropen Flüssigkeiten bewiesen scheint und hierdurch auch für gewöhnliche Flüssigkeiten wahrscheinlich gemacht ist, liegt eben durchaus im Sinne der Vorstellungen von Stewart[9]), der betont, daß man nicht an eine Assoziation von einigen wenigen Flüssigkeitsmolekülen denken soll, sondern an Gruppen mit einigen hundert oder tausend Molekülen mit individuell zeitlicher Existenz und innerlicher Regelmäßigkeit. Der Unterschied zwischen den Molekülgruppen der gewöhnlichen und der anisotropen Flüssigkeiten dürfte — wie wir glauben möchten — überhaupt weniger in ihrer Größe zu suchen sein als vielmehr darin, daß die Gruppen der letzteren anisotrop sind. Sie sind ausgezeichnet durch ihre einachsige Struktur, die wiederum durch die langgestreckte Form der

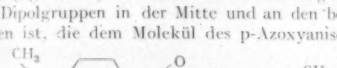
[8]) R. Luthi, Dissertation Genf (1933).

[9]) G. W. Stewart, Phys. Rev. **37** (1931), 9.

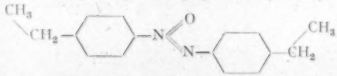
Moleküle bedingt ist. Die auf Grund seiner umfangreichen präparativen Arbeiten von Vorländer[10]) vertretene Auffassung, daß eine lange und wenig verzweigte Molekülgestalt die Vorbedingung darstellt für die Existenz einer anisotropen Schmelze, muß aber durch die Forderung ergänzt werden, daß das Molekül seine gestreckte Form im flüssigen Zustand auch beibehalten muß. Sonst ist es schwer zu verstehen, warum z. B. p-Azoanisol



im Gegensatz zum p-Azoxyanisol keine anisotropflüssige Phase besitzt. Wir haben uns dazu die Vorstellung gemacht, daß es die Wechselwirkung seiner drei Dipolgruppen in der Mitte und an den beiden Enden ist, die dem Molekül des p-Azoxyanisol



die erforderliche Steifigkeit verleiht. Ebensogut wie mit dem Fehlen der mittleren Dipolgruppe sollte dann auch in Abwesenheit der beiden Dipolgruppen an den Enden die Voraussetzung für das Auftreten einer anisotropflüssigen Phase entfallen. Wir konnten diese Folgerung am p, p'-Diäthylazoxybenzol



für dessen Darstellung wir Herrn Dr. Kern vom hiesigen Chemischen Universitätslaboratorium zu danken haben, prüfen und bestätigen.

Zusammenfassung

Der Abfall der D.K. mit wachsender Feldstärke zeigt (nach den Messungen von Jezewski 1928) bei den anisotropen Flüssigkeiten die Eigentümlichkeit, daß die Verkleinerung bei etwa 1000 Volt/cm bereits merklich gesättigt ist, während die D.K. noch erheblich über dem optischen Wert liegt. Hier entfällt also zunächst nur ein Teil der Orientierungspolarisation, der Teil nämlich, der dem mittleren Moment der großen Molekülgruppen dieser Schmelzen entspricht, während die einzelnen Dipolmoleküle innerhalb der Gruppen hinlänglich beweglich sind, um ihrerseits noch einen Orientierungsanteil zur Polarisation zu liefern. Allgemein muß man danach aus dem Auftreten solcher Stufen im Abfall der D.K. mit wachsender Feldstärke sowohl, wie auch mit wachsender Frequenz (z. B. bei den Messungen von Luthi 1933) auf das Vorliegen einer wesentlich einheitlichen Assoziationsgröße schließen.

[10]) P. Vorländer, Chem. Krist. d. Flüssigkeiten, Leipzig 1924.

(Eingegangen am 26. September 1935)

Über eine Methode zur Berechnung von Vektorpotentialfeldern

Von Teodor Schlomka, Hannover

Inhalt: Die unmittelbare Berechnung von Vektorpotentialfeldern führt mitunter auf Schwierigkeiten. Es wird eine Methode angegeben — Berechnung des Magnetfeldes eines Ersatzstromsystemes —, die in manchen Fällen eine mittelbare Berechnung des Vektorpotentialfeldes gestattet. Diese Ersatzmethode wird am stromumflossenen Toroid erläutert. Auf die Bedeutung des Vektorpotentials beim rotierenden Toroid wird hingewiesen.

In der Elektrodynamik kennt man zwei Vektorpotentiale: das momentane Vektorpotential

$$\mathfrak{A}_{\text{mom}} = \frac{1}{c} \cdot \int \frac{\varrho \cdot \mathfrak{v} + \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t}}{r} \cdot d\tau , \qquad (1)$$

das die Bedingung

$$\operatorname{div} \mathfrak{A}_{\text{mom}} = 0$$

erfüllt, und das retardierte Vektorpotential

$$\mathfrak{A}_{\text{ret}} = \frac{1}{c} \cdot \int \frac{\{\varrho \cdot \mathfrak{v}\}_{t-\frac{r}{c}}}{r} \cdot d\tau , \qquad (2)$$

das der Beziehung

$$\operatorname{div} \mathfrak{A}_{\text{ret}} = -\frac{1}{c} \cdot \frac{\partial}{\partial t} \int \frac{\{\varrho\}_{t-\frac{r}{c}}}{r} \cdot d\tau$$

Genüge leistet. (ϱ = Ladungsdichte, $\mathfrak{v}$ = Geschwindigkeit der Ladung im Volumenelement $d\tau$, c = Lichtgeschwindigkeit, r = Abstand des Raumelementes $d\tau$ vom Aufpunkte, $\mathfrak{E}$ = elektrische Feldstärke; die geschweiften Klammern mit dem Index $t - \frac{r}{c}$ deuten an, daß für die in den Klammern stehenden Größen ϱ und $\mathfrak{v}$ nicht die Werte zu nehmen sind, die den einzelnen Raumelementen $d\tau$ zukommen in dem Augenblick t, für den man die Werte von $\mathfrak{A}_{\text{ret}}$ bzw. $\operatorname{div} \mathfrak{A}_{\text{ret}}$ im Aufpunkte wissen will, sondern vielmehr die Werte von ϱ und $\mathfrak{v}$, die den Raumelementen $d\tau$ zu der um r/c früheren Zeit $t - \frac{r}{c}$ zukamen.)

Die aus den Berechnungsvorschriften (1) und (2) resultierenden Vektorpotentialfelder sind im allgemeinen in Strenge nicht ganz identisch. Im stationären Falle verschwindet jedoch bei $\mathfrak{A}_{\text{mom}}$ der von $\partial\mathfrak{E}/\partial t$ herrührende Anteil, und bei $\mathfrak{A}_{\text{ret}}$ fallen im stationären Fall die Retardierungsklammern fort. $\mathfrak{A}_{\text{mom}}$ und $\mathfrak{A}_{\text{ret}}$ gehen dann beide über in das stationäre Vektorpotential

$$\mathfrak{A}_{\text{stat}} = \frac{1}{c} \cdot \int \frac{\varrho \cdot \mathfrak{v}}{r} \cdot d\tau , \qquad (3)$$

zu dem die Gleichung

$$\operatorname{div} \mathfrak{A}_{\text{stat}} = 0$$

gehört.

Auf dieses stationäre Vektorpotential beziehen sich die folgenden Ausführungen, in denen das Gaußsche Maßsystem benutzt und der Einfachheit halber $\varepsilon = 1$ und $\mu = 1$, also $\mathfrak{D} = \mathfrak{E}$ und $\mathfrak{B} = \mathfrak{H}$ gesetzt worden ist.

Die Zahl der nach Gl. (3) berechneten Vektorpotentialfelder ist nicht sehr groß. Bekannt sind hauptsächlich die Vektorpotentialfelder von unendlich langen geraden dünnen Stromdrähten, von unendlich langen stromdurchflossenen Hohl- und Vollzylindern, sowie von Strömen auf Kugeloberflächen, bei denen die Flächenstromdichte dem Sinus des Polabstandes proportional ist.

Für einen Spezialfall, der aus den unten angegebenen Gründen interessierte, nämlich für das stromumflossene Toroid (Ringspule), findet man zwar eine kurze Angabe in der Literatur[1]). Es werden hier aber einmal nur die Vektorpotentialkomponenten für das Toroidinnere gegeben, und zum andern liefern die dort angegebenen Vektorpotentialwerte ganz falsche Ausdrücke für das elektrische Feld, das bei zeitlich veränderlichem Strom im Toroidinnern auftritt. Es ergab sich so die Notwendigkeit einer Neuberechnung des Vektorpotentials eines Toroides.

Die nach Gl. (3) vorzunehmende Integration hat sich über alle Volumenelemente zu erstrecken, an denen bewegte Ladungen vorhanden sind. Beim stromumflossenen Toroid befinden sich bewegte Ladungen (Ströme) nur auf der Toroidoberfläche. Die bei einer unmittelbaren Berechnung des Toroidvektorpotentials gemäß Gl. (3) vorzunehmende Integration über die Toroidoberfläche führt jedoch auf recht umständliche Rechnungen. Es lag daher der Gedanke nahe, auf einem Umwege eine mittelbare Berechnung des Toroid-Vektorpotentials durchzuführen. Ein solcher Umweg ist möglich bei Benutzung folgenden Satzes:

Gegeben sei ein Stromdichtefeld $\mathfrak{j}_1$; zu ihm gehöre das Vektorpotentialfeld

$$\mathfrak{A}_1 = \frac{1}{c} \cdot \int \frac{\mathfrak{j}_1}{r} \cdot d\tau$$

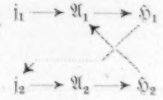
und das Magnetfeld

$$\mathfrak{H}_1 = \operatorname{rot} \mathfrak{A}_1 .$$

Bezeichnet man entsprechend ein anderes Stromdichtefeld mit $\mathfrak{j}_2$, sein Vektorpotentialfeld mit $\mathfrak{A}_2$ und sein Magnetfeld mit $\mathfrak{H}_2$, so ist[2])

$$(\mathfrak{A}_1) = (\mathfrak{H}_2) , \quad \text{wenn} \quad (\mathfrak{j}_2) = \frac{c}{4\pi} \cdot (\mathfrak{H}_1) .$$

Schematisch:



Der Beweis dieses Satzes ist sehr einfach[3]). Wendet man die bekannte Zerlegung eines Vektorfeldes $\mathfrak{G}$ in seinen potentiellen und seinen solenoidalen Anteil:

$$\mathfrak{G} = -\operatorname{grad} \int \frac{\operatorname{div} \mathfrak{G}}{4\pi r} \cdot d\tau + \operatorname{rot} \int \frac{\operatorname{rot} \mathfrak{G}}{4\pi r} \cdot d\tau$$

auf $\mathfrak{A}_1$ an, so erhält man unter Beachtung von

$$\operatorname{div} \mathfrak{A}_1 = 0 :$$

$$\mathfrak{A}_1 = \operatorname{rot} \int \frac{\operatorname{rot} \mathfrak{A}_1}{4\pi r} \cdot d\tau ,$$

und bei Anwendung auf $\mathfrak{H}_2$ unter Beachtung von

$$\operatorname{div} \mathfrak{H}_2 = 0 :$$

$$\mathfrak{H}_2 = \operatorname{rot} \int \frac{\operatorname{rot} \mathfrak{H}_2}{4\pi r} \cdot d\tau .$$

Nun ist aber

$$\operatorname{rot} \mathfrak{A}_1 = \mathfrak{H}_1$$

und

$$\operatorname{rot} \mathfrak{H}_2 = \frac{4\pi}{c} \cdot \mathfrak{j}_2 .$$

Mithin:

$$\mathfrak{A}_1 = \operatorname{rot} \int \frac{\mathfrak{H}_1}{4\pi r} \cdot d\tau$$

und

$$\mathfrak{H}_2 = \operatorname{rot} \int \frac{\mathfrak{j}_2}{c \cdot r} \cdot d\tau .$$

[1]) J. Cl. Maxwell, Lehrbuch der Elektrizität und des Magnetismus; § 681 der 2. englischen Auflage von 1881 oder der Weinsteinschen deutschen Übersetzung von 1883. In der zu Maxwells Lebzeiten herausgekommenen Originalausgabe von 1873 sind die Angaben über das Vektorpotential des Toroides nicht enthalten.

[2]) Die fetten runden Klammern sollen bedeuten: „Zahlenwert und Richtung von ...". Diese Klammern sind erforderlich, da $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{H}$ sowie $\mathfrak{j}$ und $c \cdot \mathfrak{H}$ nicht dimensionsgleich sind.

[3]) Satz und Beweis sind so einfach, daß anzunehmen ist, daß beide in der Literatur schon angegeben sind. Doch habe ich nichts Diesbezügliches finden können. Lediglich in einer Arbeit von Rogowski „Wie kann man sich vom Rotor (Wirbel) eines Vektorfeldes und vom Vektorpotential eine Anschauung verschaffen?" [Arch. f. Elektrotechn. **2** (1914), 234—245] sind ähnliche Gedanken enthalten, z. B. auf S. 244:

„Es sei ein Vektorfeld $\mathfrak{C}$ gegeben, das aus lauter in sich geschlossenen Kraftlinien bestehe. Man denke sich dasselbe durch eine elektrische Strömung abgebildet und zu dieser das zugehörige magnetische Feld $\mathfrak{H}$ bestimmt. Letzteres bilden wir wieder auf ein Vektorfeld $\mathfrak{A}$ ab, das wir dem Vektorfelde $\mathfrak{C}$ zuordnen. Dann nennt man $\mathfrak{A}$ das Vektorpotential von $\mathfrak{C}$."

Das entspricht unserm verkürzten Schema:

Die Größe, die uns gerade interessiert, nämlich $\mathfrak{j}_1$, fehlt, ebenso der Beweis.

Es ist also tatsächlich

$$(\mathfrak{A}_1) = (\mathfrak{H}_2) ,$$

wenn in jedem Raumpunkte

$$(\mathfrak{j}_2) = \frac{c}{4\pi} \cdot (\mathfrak{H}_1) .$$

Anwendungsbeispiele des Satzes liefern die oben erwähnten Fälle, in denen man das zu einem $\mathfrak{j}_1$ gehörige $\mathfrak{A}_1$ und $\mathfrak{H}_1$ kennt: man kann ohne jede neue Rechnung sofort das Magnetfeld $\mathfrak{H}_2$ des meist recht komplizierten Stromes $\mathfrak{j}_2$ angeben, der überall denselben Betrag und dieselbe Richtung wie $\mathfrak{H}_1$ hat.

Der Satz kann aber auch zur Berechnung von $\mathfrak{A}_1$ verwendet werden in den Fällen, in denen man das zu $\mathfrak{j}_1$ gehörige $\mathfrak{H}_1$ bereits kennt. Das ist beim stromumflossenen Toroid der Fall. Durch Anwendung der Gleichung

$$\oint \mathfrak{H}_s \cdot ds = \frac{4\pi}{c} \cdot J$$

ergibt sich für $\mathfrak{H}_1$ bekanntlich folgendes: im Toroidaußenraum:

$$H_1 = 0 ,$$

im Toroidinnern:

$$H_I = \frac{2 \cdot n \cdot i}{c} \cdot \frac{1}{r} .$$

(n = Gesamtzahl der Toroidwindungen; i = Stromstärke im Windungsdraht; r = Abstand des Aufpunktes von der Rotationsachse des Ringes.) Das Magnetfeld $\mathfrak{H}_1$ verläuft im Toroidinnern auf Kreisen um die Rotationsachse des Ringes herum. Zur Berechnung von $\mathfrak{A}_1$ berechnen wir das Magnetfeld $\mathfrak{H}_2$ eines Ersatzstromsystemes $\mathfrak{j}_2$, das überall Zahlenwert und Richtung von $\mathfrak{H}_1$ hat, also in Kreisen um die Toroidachse herumläuft. Das Magnetfeld eines unendlich dünnen Kreisstromes ist bereits bekannt; zur Berechnung des Magnetfeldes $\mathfrak{H}_2$ des Ersatzstromsystemes $\mathfrak{j}_2$ ist somit nur noch eine Integration über das Ringvolumen erforderlich. Das Vektorpotentialfeld des stromumflossenen Toroides hat demnach dieselbe Gestalt, wie das Magnetfeld eines Ringstromes mit entsprechender Stromdichteverteilung.

Zum Schluß sei noch kurz eingegangen auf die naheliegende Frage: „Welchen Zweck hat es denn überhaupt, das Vektorpotential eines Toroides zu berechnen, wenn man dessen Magnetfeld schon kennt?" Darauf ist zu erwidern: Das Vektorpotentialfeld gibt mehr als das Magnetfeld! Im Außenraum des Toroides ist zwar kein Magnetfeld, wohl aber ein Vektorpotentialfeld vorhanden. Läßt man ein Toroid um eine in seiner Ebene liegende Achse rotieren, so rotiert dieses Vektorpotentialfeld mit. Es treten infolgedessen zeitliche Änderungen des Vektorpotentials an im Raume festgehaltenen Punkten auf. Das heißt aber wegen

$$\mathfrak{E} = -\frac{1}{c} \cdot \frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial t} - \operatorname{grad} \varphi :$$

Ein rotierendes Toroid erzeugt im magnetfeldfreien Außenraum ein elektrisches Feld. Und zur Berechnung eben dieses beim rotierenden Toroid auftretenden elektrischen Wechselfeldes benötigt man das Toroidvektorpotential. Wir gehen hierauf später an anderer Stelle noch näher ein.

(Eingegangen am 22. September 1935)

Beweis der Planck-de Broglieschen Beziehungen

Von Walter Glaser, Prag

Inhalt: Durch Betrachtung der Reflexion von Materiewellen an einer bewegten Wand werden die grundlegenden Beziehungen $E = h\nu$ und $p = \frac{h}{\lambda}$ hergeleitet.

Der Erfahrung entnehmen wir, daß Licht- und Materiestrahlen ein dualistisches Verhalten zeigen. Einerseits gibt es eine Reihe von Versuchen, die man nur verstehen kann, wenn man annimmt, daß der Strahl aus diskreten Korpuskeln von bestimmter Energie und bestimmten Impulsen besteht, andererseits beweisen andere Versuche ebenso strikt die Wellennatur eines derartigen Licht- oder Materiestrahles. Um also mit der Erfahrung im Einklang zu bleiben, sind wir gezwungen, diesen beiden Arten von Strahlen sowohl korpuskulare wie auch undulatorische Eigenschaften zuzuschreiben. Vom Korpuskelstandpunkt ist dabei ein derartiger Strahl charakterisiert durch Energie E und Impuls p der in ihm fliegenden Teilchen, vom Wellenstandpunkt durch die diesem Wellenvorgang entsprechende Frequenz ν und Wellenlänge λ.

Die Frage ist nun: welche Beziehungen bestehen zwischen den korpuskularen und undulatorischen Größen E, p und ν, λ?

Die Antwort hierauf ist in den Planck-de Broglieschen Beziehungen

$$E = h\nu , \qquad p = \frac{h}{\lambda} \tag{1}$$

enthalten. Planck ist bekanntlich zur Relation $E = h\nu$ durch Vergleich seines Strahlungsgesetzes mit dem Wienschen Verschiebungsgesetz gelangt. Diese also zunächst für Licht aufgestellte Beziehung wurde dann von de Broglie auch für Materie übernommen und mittels relativitätstheoretischer Überlegungen durch die zweite der Formeln (1) ergänzt. Die beiden Relationen (1) werden in den Darstellungen der Wellenmechanik eigentlich niemals

bewiesen, sondern, was wenigstens die erste von ihnen betrifft, mehr oder minder dogmatisch eingeführt. Wir stellen uns daher hier die Aufgabe, eine direkte, von relativitätstheoretischen und thermodynamischen Überlegungen freie Ableitung der Beziehungen (1) zu geben. Sie steht in einer gewissen Analogie zum Beweise des Wienschen Verschiebungsgesetzes.

Der Gedankengang ist dabei folgender: Zunächst ist klar, daß die gesuchte Relation zwischen korpuskularen und undulatorischen Größen E, p bzw ν, λ so sein muß, daß sie nicht verändert wird, wenn wir den Strahl irgendwelchen Veränderungen, z. B. Ablenkungen aus seiner ursprünglichen Bahn in Kraftfeldern, Brechungen oder Reflexionen an irgendwie bewegten Wänden usw. unterwerfen. Wir betrachten speziell eine derartige Einwirkung auf den Strahl, bei der wir in der Lage sind, die Änderungen berechnen zu können, welche dabei die Größen E und p, bzw. ν und λ erleiden. Die Beziehung zwischen undulatorischen und korpuskularen Größen muß nun gerade eine derartige sein, daß sie trotz dieser Änderungen von E, p, ν und λ im einzelnen als ganze unverändert bleibt. Diese Bedingung für die gesuchte Relation genügt, um sie zu bestimmen.

Welche Einwirkung auf den Strahl wir betrachten, ist an sich gleichgültig. Im Prinzip könnten wir hierzu jeden Prozeß wählen, bei dem wir nur tatsächlich alle vier Größen E, p, ν und λ in berechenbarer Weise verändern. Die einfachste Einwirkung, die sich uns darbietet, ist die Reflexion des Licht- oder Materiestrahles an einer bewegten Wand, bzw. die elastische Reflexion der im Strahl fliegenden Korpuskel an dieser bewegten Wand.

Fragen wir also zunächst nach den Energie- und Impulsänderungen von Teilchen, die auf eine mit der Geschwindigkeit v senkrecht zu sich selbst bewegte Wand aufprallen. ϑ sei der Einfallswinkel, und die Wand möge sich dem Teilchenstrom entgegen bewegen. Während des Aufpralls wird von der Wand auf das Teilchen eine Kraft ausgeübt und da sie sich während dieser Zeit mit der Geschwindigkeit v verschiebt, auch eine Arbeit dA geleistet. Ist E die Energie des einfallenden Teilchens, E_1 diejenige des reflektierten, so besagt der Energiesatz:

$$E + dA = E_1 . \tag{2}$$

Ist ϑ_1 der Reflexionswinkel und K die während der Stoßdauer dt auf das Teilchen senkrecht zur Wand ausgeübte Kraft, so hat man nach dem Impulssatz:

$$K\,dt = p\cos\vartheta + p_1\cos\vartheta_1 , \tag{3}$$

wobei die rechte Seite von Gl. (3), die während der Zeit dt erfolgte Impulsänderung darstellt. Es wird ja gleichsam bei der Reflexion der Impuls $p\cos\vartheta$ des einfallenden Teilchens senkrecht zur Wand vernichtet und der Impuls $p_1\cos\vartheta_1$ des reflektierten Teilchens neu geschaffen. Multiplizieren wir Gl. (3) mit der in der Zeit dt erfolgten Verschiebung dx und dividieren wir zugleich durch dt, so erhalten wir wegen $\frac{dx}{dt} = v$ und $K\,dx = dA$

$$dA = v\,(p\cos\vartheta + p_1\cos\vartheta_1) ,$$

mit Gl. (2) ergibt sich hieraus

$$E + v\,p\cos\vartheta = E_1 - v\,p_1\cos\vartheta_1 . \tag{4}$$

Da andererseits die Impulskomponente parallel zur Wand $p\sin\vartheta$ bei der Reflexion keine Änderung erleiden kann, gilt

$$p\sin\vartheta = p_1\sin\vartheta_1 . \tag{5}$$

Nun berechnen wir die Änderungen, welche die undulatorischen Größen bei der Reflexion erfahren. Die Phase der einfallenden Welle sei

$$\varphi = 2\pi\left(\nu t - \frac{x}{\lambda}\right),$$

wobei x die längs der Wellennormale genommene Abszisse ist. Nehmen wir die positive Koordinatenrichtung ξ senkrecht zur Wand und nach unten, die Koordinate η parallel zur Wand und nach links gerichtet an, ist schließlich ϑ der Einfallswinkel der Welle, so ergibt sich $x = \xi\cos\vartheta + \eta\sin\vartheta$, und die Phase der einfallenden Welle erhält die Form

$$\varphi = 2\pi\left(\nu t - \frac{\xi\cos\vartheta + \eta\sin\vartheta}{\lambda}\right). \tag{6}$$

Analog erhält man für die Phase der reflektierten Welle

$$\varphi_1 = 2\pi\left(\nu_1 t - \frac{-\xi\cos\vartheta_1 + \eta\sin\vartheta_1}{\lambda_1}\right), \tag{7}$$

wobei ϑ_1 den Reflexionswinkel bedeutet. Wenn sich die Wand mit der Geschwindigkeit v der auffallenden Welle entgegenbewegt, so hat man $\xi = -v\,t$ zu schreiben. Nun geht aber an der Wand bei der Reflexion die Phase φ der einfallenden Welle in diejenige φ_1 der reflektierten Welle über. Es müssen also für $\xi = -v\,t$ zu allen Zeiten und an der ganzen Wand φ und φ_1 übereinstimmen. Setzt man daher $\xi = -v\,t$ in Gl. (6) und (7) ein, so ergeben sich durch Vergleich der Koeffizienten von t und η in $\varphi = \varphi_1$ die folgenden Beziehungen (8) und (9).

Welle:

$$\nu + \frac{1}{\lambda}v\cos\vartheta = \nu_1 - \frac{1}{\lambda_1}v\cos\vartheta_1 \tag{8}$$

$$\frac{1}{\lambda}\sin\vartheta = \frac{1}{\lambda_1}\sin\vartheta_1 . \tag{9}$$

Korpuskel:

$$E + p\,v\cos\vartheta = E_1 - p_1\,v\cos\vartheta_1 , \tag{8'}$$

$$p\sin\vartheta = p_1\sin\vartheta_1 . \tag{9'}$$

Darunter haben wir die entsprechenden Gleichungen (4) und (5) für die Reflexion der Korpuskel angeschrieben. Dividieren wir Gl. (9′) durch Gl. (9), so ergibt sich

$$p\,\lambda = p_1\,\lambda_1 = h\,, \tag{10}$$

wo also h eine Konstante bedeutet. Multiplizieren wir andererseits Gl. (8) mit h und subtrahieren sie mit Rücksicht auf Gl. (10) von Gl. (8′), so erhalten wir

$$E - h\,\nu = E_1 - h\,\nu_1 = A\,, \tag{11}$$

wobei A wiederum eine Konstante darstellt. Da aber die Energie E des Teilchens selbst nur bis auf eine Konstante bestimmt ist, können wir A gleich Null setzen und erhalten in Gl. (10) und (11) die gesuchten Beziehungen

$$E = h\,\nu\,, \qquad p = \frac{h}{\lambda}\,, \tag{12}$$

die als einzige bei unserer Einwirkung auf den Strahl unverändert bleiben. Wenn wir speziell bei unserer Herleitung Lichtstrahlen betrachten, so folgen aus Gl. (12) auf Grund von $\lambda\,\nu = c$ die bekannten Formeln für Lichtquanten

$$p = \frac{E}{c} = \frac{h\,\nu}{c}\,. \tag{12a}$$

Im Vorhergehenden brauchen wir nicht vorauszusetzen, daß sich die Teilchen in einem kräftefreien Raum bewegen. Denn für uns kommt ja nur die unmittelbare Umgebung der Wand in Betracht. Hier aber können wir die krummlinigen Bahnkurven der Teilchen durch die im Aufprallpunkte an sie gelegten Tangenten und die beliebige krumme Wellenfläche durch die tangierende ebene Wellenfläche ersetzen. Die Stoßdauer können wir so kurz annehmen, daß die während dieser Zeit erfolgte Wandverschiebung beliebig klein ist. Das Kraftfeld an der Auffallstelle wird sich also während der Reflexion nur um Größen höherer Ordnung geändert haben, und die ganze Impulsänderung wird somit allein durch die Reflexion bedingt, also durch Gl. (8′) und (9′) gegeben sein. In einem Potentialfeld $V(x, y, z)$ können wir somit p durch die Energiegleichung

$$\frac{1}{2\,m}\,p^2 + V(x, y, z) = E \tag{13}$$

definieren.

Durch unsere von der allgemeinen mechanisch-optischen Analogie unabhängige Begründung der Gl. (12) wird die Übereinstimmung von Fermatschem und Maupertuisschem Prinzip aus einem Postulat zu einer beweisbaren Konsequenz der Formeln Gl. (12). Das Fermatsche Prinzip der kürzesten Lichtzeit können wir nämlich, wenn u die Phasengeschwindigkeit bedeutet, wegen $\lambda\,\nu = u$ in der Gestalt schreiben:

$$\int \frac{ds}{u} = \int \frac{ds}{\lambda\,\nu} \longrightarrow \text{Min.} \tag{14}$$

Lassen wir ν konstant, so heißt dies nach Gl. (12), daß wir auch die Energie E der Teilchen beim Übergang zur variierten Bahnkurve nicht ändern wollen. Das Fermatsche Prinzip, Gl. (14), wird dann, wenn wir nach Gl. (12) die korpuskularen Größen einsetzen, mit

$$\int p\,ds = \int \sqrt{2\,m\,(E - V)}\;ds \longrightarrow \text{Min.} \qquad E = \text{konst.} \tag{15}$$

also dem Euler-Jakobischen Prinzip oder dem Prinzip der kleinsten Wirkung von Maupertuis identisch. Diese mechanisch-optische Analogie wird auch oft zum Ausgangspunkt für die Ableitung der zweiten Relation in Gl. (1) genommen. Aus $E = m\,c^2$ und $p = m\,v$ ergibt sich für die Phasengeschwindigkeit $u = \lambda\,\nu$ der Materiewellen wegen Gl. (1)

$$u = \frac{c^2}{v}\,. \tag{16}$$

Diese Formel erhält de Broglie durch Anwendung einer Lorentztransformation auf den Schwingungsvorgang $m\,c^2 = h\,\nu$ und er folgert hieraus in Verbindung mit $u = \lambda \cdot \nu$ und $p = m\,v$ die Formel $p = \frac{h}{\lambda}$. Abgesehen aber davon, daß die Beziehung $E = h\,\nu$ hier vorausgesetzt wird, ist diese Begründung von $p = \frac{h}{\lambda}$ nur für den kräftefreien Fall anwendbar.

Man weiß, daß die Anwendung des Fermatschen Prinzips zur Beschreibung der Wellenausbreitung nur eine Approximation darstellt. Die genaue Beschreibung gibt die Wellengleichung

$$\Delta\,\psi - \frac{1}{u^2}\,\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = 0 \tag{17}$$

an. Wenn wir insbesondere eine periodische Lösung von Gl. (17) suchen, haben wir $\psi = e^{2\pi i \nu t}\,\varphi$ zu setzen und erhalten

$$\Delta\,\varphi + \frac{4\,\pi^2\,\nu^2}{u^2}\,\varphi = \Delta\,\varphi + \frac{4\,\pi^2}{\lambda^2}\,\varphi = 0\,. \tag{18}$$

Durch Einsetzen aus Gl. (1) und (13) erhalten wir somit die den genauen mechanischen Bewegungsablauf beschreibende Schrödingersche Wellengleichung

$$\Delta\,\varphi + \frac{4\,\pi^2}{h^2}\,p^2\,\varphi = \Delta\,\varphi + \frac{8\,\pi^2\,m}{h^2}\,(E - V)\,\varphi = 0\,.$$

Es scheint uns, daß diese Art der Herleitung der Schrödingergleichung, die den experimentell festgestellten dualistischen Charakter der Licht- und

Materiewellen zum Ausgangspunkt nimmt, gegenüber den üblichen Herleitungen einen prinzipiellen wie auch didaktischen Vorzug besitzt.

Zusammenfassung

Aus der Bedingung, daß die Beziehungen zwischen Energie und Impuls der im Materiestrahl fliegenden Teilchen einerseits und Frequenz und Wellenlänge des zugeordneten Wellenvorgangs andererseits bei einer äußeren Einwirkung auf den Strahl unverändert bleiben müssen, wird durch Betrachtung der Reflexion von Materiewellen an einer bewegten Wand ein Beweis für die Relationen $E = h\nu$ und $p = \frac{h}{\lambda}$ gegeben.

(Eingegangen am 6. September 1935)

Diracsche Spintheorie und nichtlineare Feldgleichungen [1])

Von W. Wessel, Jena

Vor einigen Jahren wurde von Born als Ausweg aus gewissen Schwierigkeiten der Quantentheorie eine bestimmte Verfeinerung der Maxwellschen Gleichungen vorgeschlagen. Während sonst im Vakuum $\mathfrak{D} = \mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H} = \mathfrak{B}$ ist, sollte in der unmittelbaren Nähe der Elektronen ein komplizierterer Zusammenhang bestehen, der durch

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{D} &= R\,(\mathfrak{E} + G\,\mathfrak{B}) \\ \mathfrak{H} &= R\,(\mathfrak{B} - G\,\mathfrak{E}) \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

mit

$$R = \frac{1}{\sqrt{1 - G^2 + \mathfrak{B}^2 - \mathfrak{E}^2}} \qquad G = \mathfrak{B}\,\mathfrak{E} \qquad (2)$$

gegeben ist, wobei

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{B} &= \frac{1}{b}\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{A}\,, \\ \mathfrak{E} &= \frac{1}{b}\left(-\,\mathrm{grad}\,\Phi - \frac{1}{c}\,\dot{\mathfrak{A}}\right), \\ \frac{1}{b} &= (1{,}2361)^2\,\frac{e^3}{m^2 c^4}\,, \\ b &= 1{,}189 \cdot 10^{18}\ \mathrm{Volt/cm} \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

gesetzt wird (e, m, c = Elektronenladung und -masse, Lichtgeschwindigkeit). Die $\mathfrak{H}$, $\mathfrak{D}$ sollen dann den Maxwellschen Gleichungen im Vakuum genügen.

Born wurde auf dieses System geführt durch einen Versuch, die Schwarzschildsche Lagrangefunktion der Elektrodynamik so zu verändern, daß sie eine endliche Selbstenergie von punktförmigen Ladungen lieferte. Es gelang ihm dann zusammen mit Infeld zu zeigen, daß die neue Lagrangefunktion mit äußerst einfachen Annahmen aus der allgemeinen Relativitätstheorie zu folgern war. In ihrer zunächst entwickelten Form war die Theorie rein klassisch. Die Frage, wie die neuen Feldgleichungen zu quanteln seien, ist von Born erst neuerdings zu einem gewissen Abschlusse gebracht worden, und bestimmte Einzelprobleme, bei denen eine Abweichung von der gewöhnlichen Theorie zu erwarten ist, wurden noch nicht damit durchgerechnet. Es ist aber von Born und von Bethe bemerkt worden, daß die wichtige Theorie der Bremsung von Höhenstrahlungselektronen, die gegenwärtig einen erheblichen Widerspruch mit der Erfahrung aufweist, durch die Bornsche Abwandlung in sehr günstigem Sinne beeinflußt wird, so daß die Lösung jedenfalls in dieser Richtung gesucht werden darf.

Da die Bornsche Theorie in der zunächst entwickelten Form die Plancksche Konstante nicht enthielt, gab sie auch den Elektronenspin nicht wieder. Es war daher sehr bemerkenswert, daß Euler und Kockel aus der Diracschen Löchertheorie eine Streuung von Licht an Licht folgern konnten, die sich auch durch nichtlineare Feldgleichungen beschreiben ließ, wobei sich eine große Ähnlichkeit zwischen diesen und den Bornschen Gleichungen ergab. Ich habe nun ein Prinzip gefunden, mit dem sich ohne Benutzung der Löchertheorie aus der Diracschen Gleichung eine nichtlineare Elektrodynamik folgern läßt, die auch in einem sehr einfachen Verhältnis zur Bornschen steht. Um das Verfahren darzustellen, müssen wir an einige Grundlagen der Diracschen Theorie erinnern.

Wir gehen aus vom Linienelement in der vierdimensionalen Welt

$$ds^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2 - c^2\,dt^2 \qquad (4)$$

oder auch von der Eigenzeit (τ)

$$dx^2 + dy^2 + dz^2 - c^2\,dt^2 = -\,c^2\,d\tau^2\,. \qquad (5)$$

Durch Division mit $d\tau^2$ folgt

$$\left(\frac{dx}{d\tau}\right)^2 + \left(\frac{dy}{d\tau}\right)^2 + \left(\frac{dz}{d\tau}\right)^2 - c^2\left(\frac{dt}{d\tau}\right)^2 = -\,c^2 \qquad (6)$$

oder (man summiere im folgenden über doppelte Indizes stets von 1 bis 4)

$$u_k\,u_k = -\,c^2\,, \qquad (7)$$

wobei u_k die Vierergeschwindigkeit ist. Diese verhält sich also ähnlich wie der Tangentenvektor einer Raumkurve: ihr Absolutwert bleibt längs der Weltlinie konstant. Nun weiß man aus der Mechanik, daß die Vierergeschwindigkeit eines Elektrons die Form

$$u_k = \frac{1}{m}\left(p_k + \frac{e}{c}\,A_k\right) \qquad (8)$$

[1]) Die ausführliche Darstellung erschien in Zeitschr. f. Phys. **96** (1935), 520.

hat (m = Ruhmasse, p_k = Impulse, A_k = Vierer-potential); für die Bewegung eines Elektrons längs einer Weltlinie gilt also

$$\left(p_k + \frac{e}{c} A_k\right)^2 + m^2 c^2 = 0 . \tag{9}$$

Der hier gleich Null gesetzte Ausdruck stellt nun gerade bis auf einen Faktor $1/2\,m$ die Hamiltonfunktion eines bewegten Elektrons dar:

$$H(p, q) = \frac{1}{2m}\left(p_k + \frac{e}{c} A_k\right)^2 + \text{const} . \tag{10}$$

Dieses Integral der Bewegungsgleichungen bedeutet also geometrisch die Konstanz der Vierergeschwindigkeit. Aus Gl. (10) hat nun Dirac in bekannter Weise seine Gleichung

$$\alpha_k \left(p_k + \frac{e}{c} A_k\right) + \varrho_3\, m\, c = 0 \tag{11}$$

gewonnen, wobei die α_k, ϱ_3 neue quantentheoretische Variable sind.

Gl. (7) enthält aber noch eine andere geometrische Aussage. Durch Differentiation nach der Eigenzeit folgt daraus

$$u_k \frac{d u_k}{d \tau} = u_k\, b_k = 0 , \tag{12}$$

d. h. die Viererbeschleunigung b_k steht senkrecht auf der Vierergeschwindigkeit. Ich habe mich nun einmal gefragt, ob nicht auch aus der Diracschen Gleichung eine entsprechende Gleichung zu folgern wäre. Es zeigt sich, daß das mit Gl. (11) nicht möglich ist, wohl aber, wenn man die Gleichung durch ein Zusatzglied ergänzt:

$$\alpha_k \left(p_k + \frac{e}{c} A_k\right) + (\varrho_3 - \mu)\, m\, c = 0 . \tag{13}$$

μ soll hier, ebenso wie die übrige Gleichung, ein gegen Lorentz-Transformationen invarianter Operator sein. Die einfachste Möglichkeit, aus Gl. (13) eine neue invariante Gleichung zu gewinnen, ist, daß man die Gleichung mit sich selbst multipliziert. Tut man das, so erhält man einen Ausdruck der Form

$$\tfrac{1}{2}\,(u_k\, b_k + b_k\, u_k) + S(\mu) = 0 . \tag{14}$$

Dabei ist b_k eine gewisse Funktion der Koordinaten, Impulse und Spinvariablen, und $S(\mu)$ enthält die Vierergeschwindigkeit nicht mehr. Wir betrachten nun $\frac{1}{2}\,(u_k\, b_k + b_k\, u_k)$ als symmetrisierte Form von $u_k b_k$ und setzen das Produkt nach Gl. (12) gleich Null; danach folgt

$$S(\mu) = 0 \tag{15}$$

als Gleichung zur Bestimmung von μ. Nun weiß man, daß sich aus den Diracschen Operatoren zwei Invarianten (ϱ_2, ϱ_3), zwei Viervektoren (α_k, σ_k) und ein antisymmetrischer Tensor (m_{ik}) bilden lassen. Danach heißt die allgemeinste Invariante

$$\mu = p\,\varrho_2 + q\,\varrho_3 + v_k\,\sigma_k + \tfrac{1}{2}\, m_{ik}\, w_{ik} , \tag{16}$$

da der Koeffizient von α_k in A_k hereingenommen werden kann. Die p, q, v_k, w_{ik} sind Orts- und Zeitfunktionen; es wird angenommen, daß sie nicht von den Impulsen abhängen. Beim Einsetzen von Gl. (16) zerfällt Gl. (15), indem die Koeffizienten aller Operatoren gleich Null gesetzt werden, in eine Reihe von Gleichungen für p, q, v_k, A_k und w_{ik}; diese sind teils algebraisch, und zwar vom zweiten Grade, da sie ja durch Quadrieren von Gl. (13) entstehen, teils Differentialgleichungen, da beim Vertauschen mit p_k Differentiationen auftreten. Wenn wir sie nach folgendem Schlüssel aus der Tensorform in die Vektorform übersetzen

$$\left.\begin{aligned} q = \frac{1 - R}{2} \qquad p &= \frac{R}{2} G \\ (w_{23},\, w_{31},\, w_{12}) &= \frac{R}{2}\,\mathfrak{B} \\ (w_{41},\, w_{42},\, w_{43}) &= i\,\frac{R}{2}\,\mathfrak{E} \\ (A_1,\, A_2,\, A_3;\; A_4) &= \mathfrak{A};\, i\,\Phi \\ (v_1,\, v_2,\, v_3;\; v_4) &= \mathfrak{v};\, i\,V \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

und v_j eliminieren, lauten sie folgendermaßen:

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{c}\,\frac{\partial \mathfrak{D}}{\partial t} - \operatorname{rot} \mathfrak{H} &= RG\left(\frac{1}{c}\,\frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t} + \operatorname{rot} \mathfrak{E}\right) \\ \operatorname{div} \mathfrak{D} &= RG \operatorname{div} \mathfrak{B} . \end{aligned}\right\} \tag{18a}$$

$$\left.\begin{aligned} R(\mathfrak{E} + G\mathfrak{B}) &= \mathfrak{D} , \\ R(\mathfrak{B} - G\mathfrak{E}) &= \mathfrak{H} . \end{aligned}\right\} \tag{18b}$$

$$\left.\begin{aligned} G - \mathfrak{B}\mathfrak{E} &= \left(\frac{\hbar}{m\,c\,R}\right)^2 \\ &\cdot \left\{ \operatorname{div} \frac{1}{R} \operatorname{grad} RG - \frac{\partial}{\partial ct}\,\frac{1}{R}\,\frac{\partial}{\partial ct}\, RG \right\} \\ R^2(1 - G^2 + \mathfrak{B}^2 - \mathfrak{E}^2) &= 1 - \left(\frac{\hbar}{m\,c\,R}\right)^2 \\ &\cdot \left\{ (\operatorname{grad} RG)^2 - \left(\frac{\partial RG}{\partial ct}\right)^2 \right\} \\ \hbar &= \frac{h}{2\pi} . \end{aligned}\right\} \tag{18c}$$

$$\left.\begin{aligned} R^2(\mathfrak{B} + G\mathfrak{E}) &= \frac{2}{b'} \operatorname{rot} \mathfrak{A} , \\ R^2(\mathfrak{E} - G\mathfrak{B}) &= -\frac{2}{b'}\left(\operatorname{grad} \Phi + \frac{1}{c}\,\frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial t}\right) , \\ \frac{1}{b'} &= \frac{e\,\hbar}{m^2 c^3} , \\ b' &= 1{,}324 \cdot 10^{16}\ \text{Volt/cm} . \end{aligned}\right\} \tag{18d}$$

Die eigentlichen Feldgleichungen sind Gl. (18a). Auf ihren linken Seiten erscheinen $\mathfrak{B}$ und $\mathfrak{E}$ nur in gewissen Kombinationen, die wir mit $\mathfrak{H}$ und $\mathfrak{D}$

abgekürzt haben und die durch Gl. (18b) gegeben sind. Die darin auftretenden Größen G und R sind wieder durch Gl. (18c) gegeben. Wir erhalten nun genau den Bornschen Zusammenhang, Gl. (1), (2) zwischen Feldstärke und Induktion, wenn wir $\hbar = 0$ setzen. Da die Bornsche Theorie in der hier betrachteten Form eine rein klassische ist, erscheint dieser Grenzübergang als sehr natürlich. Die Gl. (18a) unterscheiden sich jedoch von den Bornschen bzw. Maxwellschen wesentlich dadurch, daß bei diesen beide Seiten gleich Null sind. Daß dies bei uns nicht der Fall ist, liegt an den Gl. (18d). Hätten wir an ihrer Stelle die Gl. (3), so würde die rechte Seite von Gl. (18a) identisch gleich Null sein und damit auch die linke verschwinden. Um von unsern Gleichungen zu denjenigen Borns zu gelangen, müßte man also $\hbar = 0$ setzen und Gl. (18d) durch Gl. (3) substituieren.

Die Gl. (3) folgen nicht aus dem Bornschen Variationsprinzip, sondern sind eine besondere Annahme, die bei der Variation vorausgesetzt wird. Unsere Gl. (18d) ergeben sich demgegenüber zwangläufig aus der Forderung Gl. (15). Die Erfahrung scheint jedoch für Gl. (3) zu sprechen. Rechnet man nämlich für den elektrostatischen, kugelsymmetrischen Fall, also für eine Punktladung, das Potential nach Gl. (18d) aus, so wird es bei $r = 0$ stärker unendlich als das Coulombsche, während das Bornsche dort endlich bleibt. Hiermit würde voraussichtlich die Absorption der Höhenstrahlung noch schlechter herauskommen, als mit dem Coulombschen Potential; auch ergeben sich, wenn man damit in die Diracsche Gleichung eingeht, Schwierigkeiten bei der Wasserstoff-Feinstruktur, weil die Konstante b' zu klein ist (sie ist etwa hundertmal kleiner als die Bornsche Konstante b). Es besteht die Möglichkeit, daß sich nicht völlig kugelsymmetrische Lösungen in beiden Hinsichten günstiger verhalten; wahrscheinlich ist aber doch für die Verknüpfung der Feldstärken mit den Potentialen der gewöhnliche Ansatz, Gl. (3), mit der Bornschen Konstanten b zu machen und dafür die Erfüllung von Gl. (14) nur bis auf Glieder mit m_{ik} zu verlangen. Bemerkenswert, jedoch in der Auswirkung nicht leicht zu übersehen, ist es, daß die Planck'sche Konstante in unseren Gleichungen schon ohne besonderes Zusatzpostulat erscheint.

Zusammenfassung

Aus der Diracschen Spintheorie läßt sich durch Übertragung eines Satzes der relativistischen Mechanik eine der Born-Infeldschen sehr nahestehende, nichtlineare Elektrodynamik folgern.

(Eingegangen am 10. Oktober 1935)

Magnetische Untersuchung der Ausscheidungshärtung

Von Hermann Auer, München

Inhalt: Suszeptibilitätsänderung während der Umwandlung in vergütbaren Legierungen. Magnetische Bestimmung des Zustandsdiagramms. Ermittlung des stöchiometrischen Verhältnisses der ausgeschiedenen Verbindung. Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität des reinen Al und der Legierungen. Einfluß der Abschreckgeschwindigkeit auf die Umwandlung.

Unter „Vergütung eines Werkstoffes durch Ausscheidungshärtung" versteht man die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, die an bestimmten Legierungen bei geeigneter Wärmebehandlung auftritt. Der typische Fall einer vergütbaren Legierung ist Aluminium mit z. B. 5 v.H. Cu. Nach dem Zustandsdiagramm (vgl. Abb. 1) steigt die Löslichkeit in Aluminium von ungefähr 0,3 v.H. Cu bei Zimmertemperatur auf 5,65 v.H. Cu bei 548°.

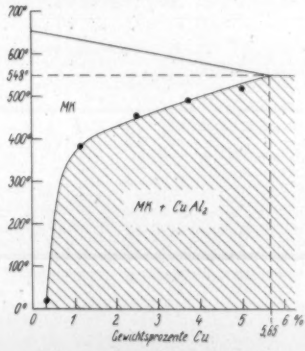


Abb. 1. Zustandsdiagramm Al–Cu
Die eingetragenen Meßpunkte sind magnetisch bestimmt

Nach einem vorausgehenden Homogenisierungsglühen, wobei praktisch alles Cu im Al-Gitter aufgenommen wird, stellt man durch Abschrecken einen stark übersättigten Mischkristall her, aus dem sich nun, besonders bei geeignet gewählter Anlaßtemperatur, die Cu-Atome unter Bildung der neuen Phase $CuAl_2$ mit eigenem Kristallgitter ausscheiden. Mit diesen Umwandlungsvorgängen aus dem übersättigten Mischkristall sind die Verbesserungen der mechanischen Eigenschaften verbunden, die dementsprechend unter dem Namen „Ausscheidungshärtung" für die Technik der Leichtmetalle große Bedeutung gewonnen haben.

Dieses ursprüngliche, einfache Bild der Vergütung konnte jedoch in der Folgezeit nicht allen experimentellen Ergebnissen gerecht werden. Eingehende Paralleluntersuchungen an anderen physikalischen Eigenschaften (z. B. Gitterkonstante, spezifischer Widerstand) haben schließlich zu der

Auffassung geführt, daß nicht erst die Ausscheidung, also das Umklappen in das neue Kristallgitter, die Vergütung bewirkt, sondern daß die dieser Ausscheidung vorangehenden Ordnungsvorgänge in der Umbesetzung der Gitterpunkte zu inneren Spannungsbildungen und damit zu der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften führen.

Demgemäß ist zu erwarten, daß Atomeigenschaften, wie es etwa die magnetische Suszeptibilität ist, besonders deutlich auf diese ersten Atomordnungsvorgänge reagieren müßten.

Diese Überlegungen sowie eine an vorangehenden Arbeiten gut ausgebildete magnetische Apparatur und Meßmethode haben uns veranlaßt, die paramagnetische Suszeptibilität von Al-Cu-Legierungen während der Vergütung zu verfolgen. Daß etwaige Suszeptibilitätsbeeinflussungen infolge ferromagnetischer Verunreinigungen durch stete Messung der Feldabhängigkeit eliminiert wurden, ist selbstverständlich.

Schon die ersten Versuche zeigten ein über Erwarten ausgeprägtes Verhalten. Von dem Anfangswert einer weichgeglühten Probe (Al + 5 v. H. Cu) sinkt nach dem ersten Abschrecken von 550 auf 0° die bei Zimmertemperatur gemessene Suszeptibilität um über 40 v. H., um dann bei weiterem Anlassen wieder dem ursprünglichen Ausgangswert zuzustreben. Dieser Wiederanstieg der Suszeptibilität verläuft bei Anlaßtemperaturen bis 150° geradlinig, wenn die Suszeptibilität gegen den Logarithmus der Anlaßzeit aufgetragen wird. Nach einer von der Anlaßtemperatur abhängigen Zeit (z. B. etwa 4000 Std. bei 150°) geht dann die Kurve mit ausgeprägtem Knick in einen fast konstanten Endzustand über. Dieser einfache Verlauf macht die Suszeptibilitätsmessung besonders geeignet, die Abhängigkeit der Umwandlungsgeschwindigkeit von verschiedenen Faktoren (Temperatur, Konzentration, Übersättigung, thermische Vorbehandlung usw.) zu untersuchen. So hat sich z. B. ergeben, daß die mittlere Umwandlungsgeschwindigkeit u in weitem Temperaturbereich gut der thermodynamisch geforderten Gleichung

$$\lg u = \frac{A}{T} + B$$

gehorcht.

Nach langem Anlassen auf Temperaturen unter 300° stellt sich ein von der Anlaßtemperatur ziemlich unabhängiger Wert der Suszeptibilität ein. Bei höheren Temperaturen wird der Endzustand zwar immer schneller erreicht, der Absolutwert, auf den die Suszeptibilität schließlich ausläuft, wird aber mit steigender Anlaßtemperatur immer niedriger, bis zu einem definierten Grenzwert, der nun seinerseits wieder mit der Cu-Konzentration in der Legierung variiert.

Die Abhängigkeit dieses Endzustandes von der Temperatur, von der aus vor der Messung der Suszeptibilität jeweils abgeschreckt wurde, ist in Abb. 2 für verschiedene Cu-Konzentrationen dargestellt. Der geknickte Kurvenverlauf sagt offenbar aus, daß bei Anlaßtemperaturen über der Temperatur des Knickpunktes nach dem Abschrecken nur noch

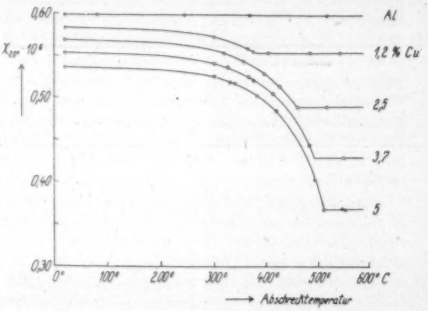


Abb. 2. Suszeptibilität von Al und Al-Cu-Legierungen, nach dem Abschrecken gemessen bei 20° C

homogene Phase vorliegt. Diese Grenztemperatur muß demnach zusammen mit der betreffenden Konzentration einen Punkt des Zustandsdiagramms ergeben. Die Übereinstimmung der so gefundenen Werte mit dem von Dix und Richardson kristallographisch aufgestellten Zustandsdiagramm (Abb. 1) bestätigt diese neue magnetische Methode zur Ermittlung des Zustandsdiagramms[1]).

Die χ-Werte bei 20° (Abb. 2) sind nach langem Glühen auf 550° und langsamem, tagelangem Abkühlen auf Zimmertemperatur erreicht und entsprechen offenbar praktisch dem Gleichgewichtszustand der ausgeschiedenen Phase. Die quantitative Auswertung zeigt jedoch, daß auch jetzt die beiden Atomarten nicht additiv und voneinander magnetisch unbeeinflußt im Gitter eingebaut sind, sondern daß durch jedes eintretende Cu-Atom die paramagnetische Suszeptibilität von gerade zwei Al-Atomen gebunden wird, in bester Übereinstimmung mit der kristallographisch bekannten Verbindung $CuAl_2$.

Die bisherigen Messungen, durchweg bei Zimmertemperatur, ermöglichten Aussagen über die Suszeptibilitätsbeeinflussungen in der ausgeschiedenen Verbindung und im übersättigten, instabilen Mischkristall. Wegen der geringen Löslichkeit bei Zimmertemperatur ist der Mischkristall im stabilen Gleichgewicht hierbei quantitativ nicht erfaßbar. Die

[1]) Der Löslichkeitswert bei Zimmertemperatur ergibt sich aus dem Schnittpunkt der „homogenen" und „heterogenen" Verbindungslinien in dem Diagramm: Suszeptibilität/Konzentration, wobei die Suszeptibilität der homogenen Phase sich aus Abb. 2 bei Temperaturen oberhalb der Grenztemperatur ergibt, während sich die der heterogenen Phase nach langsamem Abkühlen auf Zimmertemperatur (Abb. 2, 20°) einstellt.

Möglichkeit einer Aufteilung in Mischkristall und Verbindung (sowie — unabhängig davon — die Frage, inwieweit etwa der magnetische Verlauf der Umwandlungskurven durch das notwendige Abschrecken von der Anlaßtemperatur auf die Meßtemperatur 20° beeinflußt wird) legte die Messung der Temperaturabhängigkeit der Legierung während der Umwandlung nahe. Wir haben daher eine neue Apparatur entwickelt, mit der es möglich ist, die Probestäbe den ganzen thermischen Behandlungen von 0 bis 600° (Homogenisierungsglühen, Abschrekken und Wiederanlassen) zu unterwerfen und dabei gleichzeitig ihre Suszeptibilität auf 0,2 v.H. genau zu verfolgen.

Zunächst ergab der Temperaturverlauf von Reinaluminium eine nicht bedeutende Abweichung vom Curie-Gesetz, die sich jedoch durch die neuere mehrgliederige Form erfassen läßt.

Aber auch die Gleichgewichtskurven der Legierungen nach langem Tempern, also in heterogener Phase, wiesen ungefähr denselben Temperaturverlauf wie Al auf. Formal kann man hiernach die starke Suszeptibilitätserniedrigung, die gegenüber dieser Gleichgewichtskurve während der Umwandlung auftritt, als eine bisher nicht bekannte zusätzliche Wirkung der Übersättigung im Mischkristall auffassen und erhält dann eine magnetisch verständliche normale Temperaturabhängigkeit der stabilen Phase. Die thermodynamisch einfachere Auffassung, daß es sich bei den Abschreckeffekten lediglich um die Suszeptibilitätswerte des wenn auch instabilen, so doch völlig homogenen Mischkristalls handelt, führt demgegenüber zu einer dem Curie-Gesetz gerade entgegenlaufenden Temperaturabhängigkeit, wenn man nicht ebenfalls — jetzt für den ganzen Mischkristall — eine durch den Zwangszustand im instabilen Gitter bewirkte Deformation und damit Suszeptibilitätserniedrigung annimmt.

Die Klärung dieser die Kopplung von Suszeptibilität und Legierungsumwandlung betreffenden Fragen kann erst durch weitere schon begonnene Untersuchungen von Abschreckkurven, auch an anderen Systemen, herbeigeführt werden.

Unabhängig von dieser Deutung des inneren Mechanismus zeigen die bisherigen Ergebnisse, wie gerade die magnetische Methode in der Lage ist, einen offenbar sehr einfachen Zusammenhang mit der Übersättigung im Mischkristall während der Umwandlung festzustellen und damit einen Vorgang zu registrieren, der in dem für die Vergütung wichtigen ersten Zeitraum vor der eigentlichen Ausscheidung von besonderer Bedeutung ist.

Darüber hinaus vermag die magnetische Untersuchung natürlich noch manche Aufschlüsse über spezielle Vergütungsprobleme zu geben, auf die an anderer Stelle näher einzugehen ist. Als ein solches Anwendungsbeispiel sei hier nur kurz auf Untersuchungen des Einflusses der Abschreckgeschwindigkeit auf die Umwandlung hingewiesen. Langsames Abkühlen vor dem Anlassen gibt eine wesentliche Verzögerung des Auslaufvorganges (über 2 Monate beim Lagern auf 20°!) gegenüber der Umwandlung nach schnellem Abschrecken — trotz gleicher anfänglicher Suszeptibilitätserniedrigung, so daß offensichtlich der Anstoß zur Umwandlung nicht allein durch die starke Übersättigung, sondern noch durch weitere Faktoren (wobei zunächst an Abschreckspannungen, Korngrenzeneffekte zu denken ist) mitbedingt ist.

Zusammenfassung

Die starke Suszeptibilitätserniedrigung einer vergütbaren Legierung während der Umwandlung und ihr übersichtlicher Verlauf (linear bei logarithmischer Zeitachse) ermöglicht es, den Einfluß verschiedener thermischer Bedingungen auf die Umwandlungsgeschwindigkeit zu untersuchen.

Die diskontinuierliche Abhängigkeit des Endwertes der Suszeptibilität von der Abschrecktemperatur führt zu einer magnetischen Aufstellung des Zustandsdiagramms.

Eine quantitative Auswertung der Suszeptibilität der heterogenen, stabilen Phase ermöglicht die Bestimmung des stöchiometrischen Verhältnisses der ausgeschiedenen Verbindung ($CuAl_2$).

Die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität des reinen Al und der Legierungen nach erreichtem Ausscheidungsgleichgewicht gehorcht einem erweiterten Curie-Gesetz, wogegen die starken Abweichungen hiervon während der Umwandlung eine zunächst formale Verknüpfung mit der Übersättigung im Mischkristall nahelegen.

Als Anwendungsbeispiel der magnetischen Methode auf spezielle Vergütungsprobleme wird der Einfluß der Abschreckgeschwindigkeit auf die Umwandlung untersucht.

(Eingegangen am 15. Oktober 1935)

Über den Widerstand dünnster Fremdschichten in Metallkontakten

Von R. Holm und B. Kirschstein, Berlin-Siemensstadt

(Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium I der Siemens-Werke)

Inhalt: 1. Einleitung. 2. Die Grundlagen der Berechnung. 3. Das Doppelintegral in der Formel (2a). 4. Die Durchtrittswahrscheinlichkeit. 5. Die Berechnung der Stromdichte. 6. Abschätzung der Genauigkeit der Widerstandswerte. 7. Auswertung der Rechnungen. 8. Schluß. — Zusammenfassung.

1. Einleitung

Vor einigen Jahren haben W. Meissner und der eine von uns[1]) Messungen an Metallkontakten aus-

[1]) R. Holm u. W. Meissner, Zeitschr. f. Phys. **74** (1932), 715; **86** (1933), 787.

geführt, um zu untersuchen, inwieweit solche Kontakte rein metallisch leiten oder durch Fremdschichten gestört sind. Diese Messungen wurden hauptsächlich bei tiefen Temperaturen ausgeführt, denn der Gesamtwiderstand eines Kontaktes setzt sich aus dem Widerstand im Metall (Ausbreitungswiderstand) und dem Widerstand in der Fremdschicht (Übergangswiderstand) zusammen, und bei tiefen Temperaturen wird der Ausbreitungswiderstand so klein, daß der Übergangswiderstand in der Fremdschicht — wenn eine solche vorhanden ist — allein für den Kontaktwiderstand maßgebend wird. Bei ungereinigten Kontakten ist die Fremdschicht ziemlich dick und bedingt einen großen Übergangswiderstand. Sind die Kontaktstücke gut gereinigt, aber noch nicht sehr stark im Vakuum ausgeglüht, so bleibt eine dünne — wahrscheinlich einmolekulare — Fremdschicht zurück. Diese dünnen Fremdschichten lassen sich nur sehr schwer entfernen, und zwar nur durch Ausglühen im Vakuum bei sehr hohen Temperaturen. Dabei wird nicht nur der Übergangswiderstand beseitigt, sondern gleichzeitig die mechanische Reibung in der Berührungsstelle erhöht. Bringt man einen solchen ausgeglühten Kontakt einige Sekunden mit Wasserdampf oder Sauerstoff in Berührung, so kehrt der Übergangswiderstand zurück und die Reibung nimmt wieder ab. Bei anderen Gasen tritt diese Wirkung nicht oder nur schwach auf[2]). Demnach ist wahrscheinlich eine Wasser- oder Sauerstoffschicht verantwortlich sowohl für den Übergangswiderstand wie für die Verminderung der Reibung. Ob diese Schicht eine scharfe Grenze an der Oberfläche des Metalles besitzt oder ob sie — etwa als Oxyd — in das Metall hineinreicht, möge dahingestellt bleiben. Holm und Meissner haben bezüglich dieser dünnen Fremdschichten folgendes gefunden:

1. Die Leitfähigkeit der Fremdschicht ist proportional, der Übergangswiderstand also umgekehrt proportional zur Berührungsfläche, so daß man von einem spezifischen Widerstand je Flächeneinheit σ sprechen kann.

2. σ ist von der Temperatur unabhängig.

3. σ ist für alle Metalle von gleicher Größenordnung ($\sigma = 2 \cdots 12 \cdot 10^{-9}$ Ohm·cm²).

4. In dem gemessenen Bereich (0,6···20 mV) gilt das Ohmsche Gesetz.

Die neuere Elektronentheorie der Metalle gestattet eine Deutung dieser Messungen, wenn man annimmt, daß die Fremdschicht selbst keine nennenswerte Leitfähigkeit besitzt[3]), sondern nur einen Kontaktabstand festlegt, daß aber der „Tunneleffekt" für den Stromdurchtritt durch die Fremdschicht maßgebend ist. Behandelt man den Kontaktzwischenraum als Vakuum, so kann man den durch den Kontakt fließenden Strom berechnen. Der eine von uns hat schon früher gemäß diesen Annahmen den spezifischen Übergangswiderstand σ in Abhängigkeit von der Dicke des Kontaktspaltes berechnet und mußte einen Kontaktabstand von etwa 3 ÅE annehmen, um zu einer Übereinstimmung mit den Messungen zu kommen[4]). Die Berechnung geschah mit Hilfe einer von Frenkel[5]) angegebenen Formel. Diese Formel ist aber mit außerordentlich groben Vernachlässigungen und Abschätzungen abgeleitet. Inzwischen ist die Theorie wesentlich verbessert und ausgebaut worden[6]), und es erschien uns lohnend, eine neue Berechnung durchzuführen. Wir ergänzen die bisherige Theorie durch eine Diskussion über die Grenzen der Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes und durch eine Abschätzung der Genauigkeit, die bei der Berechnung des Übergangswiderstandes erreichbar ist.

2. Die Grundlagen der Berechnung

Wir behandeln nur Kontakte zwischen zwei gleichartigen Kontaktmetallen und betrachten den Kontaktwiderstand nach Abzug des Ausbreitungswiderstandes. Demgemäß bezeichnen wir mit Kontaktspannung im folgenden nur den Spannungsabfall in der Fremdschicht. Diese wird als überall gleich dick angesehen, d. h. der Kontaktabstand wird in der ganzen Berührungsfläche $= a$ gesetzt. Der Kontaktzwischenraum wird als Vakuum behandelt.

In Abb. 1 ist der Potentialverlauf $V(x)$ in dem Kontaktspalt schematisch dargestellt. Die Stromrichtung stimmt mit der x-Richtung überein. Das innere Potential des linken Metalles ist als Nullniveau der Energieskala angesetzt. W ist die innere Austrittsarbeit, ζ die Grenzenergie der Elektronen und $\varphi = W - \zeta$ die äußere Austrittsarbeit. Solange

[2]) Diese Aussage stützt sich teils auf bisher nicht veröffentlichte Beobachtungen bezüglich der Reibung, teils auf § 11 einer Arbeit von R. Holm, F. Güldenpfennig, E. Holm u. R. Störmer, Wiss. Veröff. Siemenskonz. **10** (1931), H. 4, 53.

[3]) Die Leitfähigkeit $1/\varrho$ des Metalloxydes ist jedenfalls zu klein, um die gemessenen Übergangswiderstände zu erklären. Verwendet man die normale Widerstandsgleichung $W_a = \varrho \cdot a/F$, wobei F die Berührungsfläche und a der Kontaktabstand ist, und setzt man für ϱ den kleinsten gemessenen Wert ein, so müßte man immer noch $a < 1$ Å annehmen, um die Gleichung zu befriedigen. Wir werden aber sehen, daß der Tunneleffekt bei einem so kleinen Kontaktabstand den Übergangswiderstand praktisch zum Verschwinden bringen würde.

[4]) R. Holm, Wiss. Veröff. Siemenskonz. **10**, H. 4 (1931), 6 und R. Holm, Zeitschr. f. techn. Phys. **12** (1931), 663.

[5]) J. Frenkel, Phys. Rev. **36** (1931), 1604.

[6]) W. Ehrenberg u. H. Hönl, Zeitschr. f. Phys. **68** (1931), 289 und A. Sommerfeld u. H. Bethe, Handb. d. Phys. von H. Geiger u. K. Scheel, 2. Aufl. **24** (1933), Teil 2, Kap. 13, Ziffer 21, S. 446—451.

die Kontaktspannung Δ klein gegen die Austrittsarbeit φ ist, können wir mit einem symmetrischen Potentialverlauf rechnen. Nur in diesem Falle ist der Potentialverlauf mit Berücksichtigung der Bildkraft berechenbar. Will man bei wachsender Kontaktspannung Δ diese mitberücksichtigen, so ist

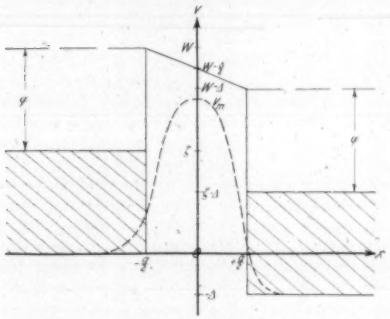


Abb. 1. Schematische Darstellung des Potentialverlaufs in dem Kontaktspalt

zunächst zu beachten, daß das Potentialmaximum V_m um $\Delta/2$ gesenkt wird! Erst in zweiter Näherung wäre zu berücksichtigen, daß der Potentialverlauf unsymmetrisch wird.

Die Zahl der je Sekunde und Quadratzentimeter durch den Kontakt hindurchfließenden Elektronen ist [vgl. HB. 21, 8][7]:

$$J = 2\left(\frac{m}{h}\right)^3 \int_0^\infty dv_x \cdot v_x \cdot D(v_x) \iint_{-\infty}^{+\infty} dv_y\, dv_z \{f(E) - f(E+\Delta)\}. \quad (2a)$$

Dabei ist $D(v_x)$ die Durchtrittswahrscheinlichkeit (vgl. Abschnitt 4) und $f(E)$ die Besetzungszahl nach Fermi und Sommerfeld.

3. Das Doppelintegral in der Formel (2a)

Führen wir an Stelle der rechtwinkligen Koordinaten v_y und v_z die Polarkoordinaten ϱ und Θ ein, so ergibt sich für das Doppelintegral:

$$I = \int_0^{2\pi} d\Theta \int_0^\infty d\varrho \cdot \varrho \{f(E) - f(E+\Delta)\}. \quad (3a)$$

Ersetzen wir $\frac{1}{2} m \varrho^2 = E_y + E_z$ durch E_{yz}, so wird nach einfacher Umformung und Integration über Θ:

$$I = \frac{2\pi}{m} \int_0^\infty dE_{yz} \{f(E_x + E_{yz}) - f(E_x + \Delta + E_{yz})\} = \frac{2\pi}{m} \int_{E_x}^\infty dE \{f(E) - f(E+\Delta)\}. \quad (3b)$$

I ist somit eine Funktion von E_x, wir setzen:

$$I = \frac{2\pi}{m} I'(E_x), \quad (3c)$$

dann wird aus Gl. (2a) nach einer einfachen Umformung:

$$J = \frac{4\pi m}{h^3} \int_0^\infty dE_x \cdot D(E_x) \cdot I'(E_x). \quad (3d)$$

Beim absoluten Nullpunkt der Temperatur nimmt $I'(E_x)$ den in Abb. 2 bezeichneten Verlauf an (ausgezogene Kurve). Die Höhe ist gleich Δ, und das Stück der E_x-Achse, auf dem der Abfall erfolgt, ist ebenfalls gleich Δ. Bei höherer Temperatur

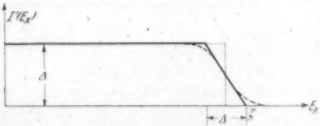


Abb. 2. Schematische Darstellung des Verlaufs von $I'(E_x)$

werden die Ecken etwas abgerundet (gestrichelte Kurve). In erster Näherung können wir die punktierte Kurve verwenden. Dann wird:

$$J = \frac{4\pi m}{h^3} \Delta \int_0^{\zeta - \frac{\Delta}{2}} dE_x \cdot D(E_x). \quad (3e)$$

Es ergibt sich das Ohmsche Gesetz, denn das Integral ist — wie wir noch zeigen werden — weitgehend unabhängig von Δ.

4. Die Durchtrittswahrscheinlichkeit

Die Durchtrittswahrscheinlichkeit ist (vgl. HB. S. 436ff.):

$$D(E_x) = e^{-\frac{4\pi}{h}\sqrt{2m}\int \sqrt{V(x) - E_x}\, dx} \quad (4a)$$

wobei $V(x)$ den Potentialverlauf in der Fremdschicht darstellt und die Wurzel über den Bereich zu integrieren ist, in dem $V(x) \geqq E_x$ ist. Die Bildkraft sowie die atomare Struktur der Oberfläche

[7]) Hinweis auf das Handb. d. Phys., 2. Aufl., **24**, Teil 2, Ziffer 21, Formel 8.

bedingten Abweichungen von dem rechteckigen Potentialverlauf. Die Bildkraft ergibt einen abgerundeten Potentialverlauf. Das Maximum V ist bei symmetrischem Potentialverlauf:

$$V_m = W - \frac{A}{2} - \frac{e^2}{a} \ln 2 \qquad (4b)$$

(bezüglich $A/2$ vgl. Abschnitt 2). Mit der genauen Formel für das Bildkraftpotential zu rechnen, ist mathematisch undurchführbar und auch sinnlos, weil der Potentialverlauf in der Nähe der Metalloberfläche nicht mehr durch das Bildkraftpotential dargestellt wird. In Abb. 3 ist für einen Kontaktabstand $a = 6$ Å, ein inneres Potential $W = 10$ Volt,

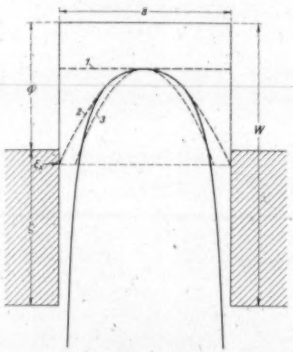


Abb. 3. Der Potentialverlauf in dem Kontaktspalt mit und ohne Berücksichtigung der Bildkraft

der Verlauf von $V(x)$ eingezeichnet (Grenzenergie $\zeta = 5{,}5$ Volt). Dabei stellt die ausgezogene Kurve das Bildkraftpotential exakt berechnet dar, und die Kurven *1*, *2* und *3* Annäherungen, die einer Elektronenenergie $E_x = 5$ Volt zuzuordnen sind, und zwar *1* einem rechteckigen Potentialhügel, der die Höhe V_m hat, *2* eine Parabel, deren Maximum gleich V_m ist und deren Schenkel die Höhe $E_x = 5$ Volt bei $\pm a/2$ schneiden, und *3* die Annäherung, welche der Schätzung des Handbuches zugrunde liegt, eine Parabel, deren Maximum ebenfalls gleich V_m ist und deren Schenkel die Höhe $E_x = 5$ Volt angenähert an derselben Stelle schneiden wie die exakte Kurve $\left(x = \pm\left(\frac{a}{2} - \frac{e^2}{4\,W - E_x}\right)\right)$. Die den Kurven *1*, *2* und *3* entsprechenden Werte der Durchtrittswahrscheinlichkeit sind:

$$D_1(E_x) = \exp\left[-\frac{4\pi}{h}\sqrt{2m}\cdot a\sqrt{V_m - E_x}\right], \qquad (4c)$$

$$D_2(E_x) = \exp\left[-\frac{4\pi}{h}\sqrt{2m}\cdot a\sqrt{V_m - E_x}\cdot\frac{\pi}{4}\right], \qquad (4d)$$

$$D_3(E_x) = \exp\left[-\frac{4\pi}{h}\sqrt{2m}\cdot a\sqrt{V_m - E_x}\cdot\frac{\pi}{4}\left(1 - \frac{e^2}{2a(W - E_x)}\right)\right]. \qquad (4e)$$

Der richtige Wert muß zwischen D_2 und D_3 liegen. Da $\left(1 - \frac{e^2}{2a(W - E_x)}\right)$ einen Wert von ungefähr $^3/_4$ hat, so wird man eine recht gute Annäherung erhalten, wenn man D_3 verwendet und den Exponenten mit einem Korrektionsglied 1,15 multipliziert. (Dies ist, wie eine numerische Auswertung ergeben hat, besser, als D_2 mit einem Korrektionsglied 0,85 zu verwenden.) In Abb. 4 ist die so berechnete Durchtrittswahrscheinlichkeit D für

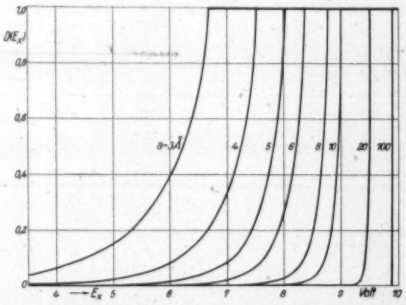


Abb. 4. Die Durchtrittswahrscheinlichkeit als Funktion der x-Komponente E_x der Elektronenenergie mit dem Kontaktabstand a als Parameter

verschiedene Kontaktabstände dargestellt. Für eine Energie $E_x \geqq V_m$ ist die Durchtrittswahrscheinlichkeit natürlich 1. Mit abnehmender Energie E_x fällt $D(E_x)$ steil ab. Mit zunehmendem Kontaktabstand verschiebt sich gemäß Gl. (4b) der Knickpunkt V_m zu größerer Energie, gleichzeitig wird der Abfall steiler.

5. Die Berechnung der Stromdichte

Wir kommen nun zu der Auswertung des Integrals und gehen zunächst von der Gl. (3d) aus. Unter dem Integral steht das Produkt zweier Funktionen, die in Abb. 5 schematisch dargestellt sind. Welchen Verlauf das Produkt beider Funktionen hat, hängt von der Steilheit der beiden Kurven ab. Fällt die Funktion $I'(E_x)$ steiler gegen Null ab, als die Durchtrittswahrscheinlichkeit $D(E_x)$ ansteigt, so entscheidet weitere über den Verlauf des Produktes und dieses wird für große Werte von E_x sehr klein trotz der ansteigenden Durchtrittswahrscheinlichkeit, d. h. die geringe Zahl von Elektronen mit großen Werten von E_x liefert keinen nennenswerten Beitrag zum Gesamtstrom, also auch

nicht diejenigen Elektronen, die genügend Energie haben, um klassisch über den Potentialberg hinwegzukommen. Vielmehr hat das Produkt in der Nähe der Grenzenergie ζ ein Maximum. Bei den hier behandelten Kontakten spielt — wie Frenkel gezeigt hat[8]) — nur dieser Fall eine Rolle. Dann können wir die Integralfunktion durch den rechteckigen Verlauf ersetzen, d. h. zu Gl. (3e) übergehen. Nach Einsatz von $D(E_x)$ nach Gl. (4e) in Gl. (3e) ergibt sich:

$$J = \frac{4\pi m}{h^3} \cdot A \int_0^{\zeta - \frac{A}{2}} dE_x \cdot e^{-1{,}15 \cdot \frac{2\pi}{h} a \sqrt{2m}\left(1 - \frac{e^2}{2a(W - E_x)}\right)\sqrt{W_m - E_x}} \tag{5a}$$

Dies Integral wird durch die in Abb. 5 schraffierte Fläche dargestellt, es läßt sich nicht exakt auswerten, da aber der Klammerausdruck sich in dem in Frage kommenden Bereich nur wenig ändert,

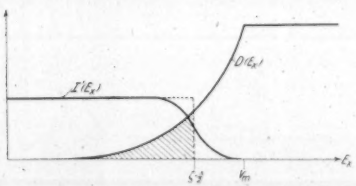


Abb. 5. Schematische Darstellung des Verlaufs von $F(E_x)$ und $D(E_x)$ und des Produktes beider Funktionen

solange a nicht zu klein wird, so kann er bei der Integration als konstant angesehen werden und es ergibt sich angenähert:

$$J = 2 \cdot \frac{4\pi m}{h^3} A \cdot \left\{ \frac{1 + A\sqrt{W_m - E_x}}{A^2} e^{-A\sqrt{W_m - E_x}} \right\}_0^{\zeta - \frac{A}{2}} \tag{5b}$$

wobei

$$A = 1{,}15 \cdot \frac{\pi^2}{h} \cdot a \cdot \sqrt{2m} \cdot \left(1 - \frac{e^2}{2a(W - E_x)}\right)$$

ist. Der Ausdruck in der geschweiften Klammer kann für die Integrationsgrenze $E_x = 0$ vernachlässigt werden. Für W setzen wir nach Gl. (4b):

$$W_m = W - \frac{A}{2} - \frac{e^2}{a} \ln 2 ,$$

für $W - \zeta$ setzen wir φ, dann wird:

$$J = \frac{8\pi m}{h^3} A \cdot \frac{1 + A\sqrt{\varphi - \frac{e^2}{a}\ln 2}}{A^2} e^{-A\sqrt{\varphi - \frac{e^2}{a}\ln 2}} \tag{5c}$$

wobei

$$A = 1{,}15 \cdot \frac{\pi^2}{h} \cdot a\sqrt{2m}\left(1 - \frac{e^2}{2a\varphi}\right)$$

ist.

Wir hatten oben darauf hingewiesen, daß V_m mit wachsendem A abnimmt, und zwar um $A/2$. Jetzt sehen wir, daß dieses Glied gegen das Glied $A/2$ in der oberen Grenze des Integrals wegfällt, so daß in erster Näherung das Ohmsche Gesetz auch für Werte von A gültig ist, die nicht mehr vernachlässigbar klein gegen φ sind. Über Abweichungen, die bei einer zweiten Näherung auftreten, vgl. Abschnitt 7.

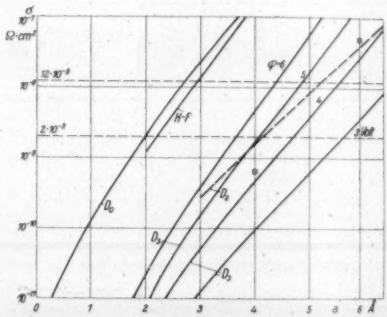


Abb. 6. Der spezifische Widerstand je Flächeneinheit als Funktion des Kontaktabstandes mit der Austrittsarbeit φ als Parameter

In Abb. 6 sind die nach Gl. (5c) berechneten Werte von $\sigma = \frac{A}{e \cdot J}$ für $\varphi = 3$, 4, 5 und 6 Volt eingezeichnet. Zum Vergleich sind die von Holm nach der Formel von Frenkel berechneten Werte mit eingezeichnet ($\varphi = 4$ Volt) (Kurve H—F). Die Widerstände sind nach dieser Formel etwa 300 mal größer als die jetzt neu berechneten. Die dicht oberhalb der H—F-Kurve liegende Kurve D_0 ist nach den hier angegebenen Formeln berechnet, aber ohne Berücksichtigung der Bildkraft ($\varphi = \infty$ Volt).

6. Abschätzung der Genauigkeit der Widerstandswerte

Hierbei ist zunächst zu beachten, daß die Austrittsarbeit, die neben dem Kontaktabstand als entscheidende Größe in die Formeln eingeht, nur sehr

[8]) J. Frenkel, a. a. O.

Tabelle 1

	Au	Cu	Sn	Pt	
$\sigma\ \Omega\cdot cm^2$	2,3 ÷ 10,6	5 ÷ 12	6,7 ÷ 7,8	(2,8 ÷ 5)	22 ÷ 88
φ Volt	4,33 ÷ 4,75	3,85 ÷ 4,82	3,41 ÷ 4,51	4,4 ÷ 6,35	4,4 ÷ 6,35
a Å	4,1 ÷ 5,1	4,4 ÷ 5,6	4,8 ÷ 5,8	(3,7 ÷ 4,9)	4,5 ÷ 6,1
$\bar{a}$ Å	4,6 ± 0,8	5,0 ± 0,8	5,3 ± 0,8	(4,3 ± 1,0)	5,3 ± 1,0

ungenau bekannt ist. Es empfiehlt sich daher, alle Fehlerabschätzungen auf die Austrittsarbeit zu beziehen und in Volt auszudrücken.

In unserer Rechnung stecken drei mögliche Fehler:

1. Wir haben die Funktion $I'(E_x)$ durch eine Rechteckkurve angenähert. Der hierin enthaltene Fehler spielt nur bei großer Kontaktspannung A eine Rolle und bedingt dann eine Abweichung vom Ohmschen Gesetz, die in Abschnitt 7 behandelt wird.

2. Bei der Berechnung der Durchtrittswahrscheinlichkeit haben wir a) eine Kurve verwendet, die den Potentialverlauf nur in seinem mittleren Teile richtig darstellt, b) diese Kurve durch eine Parabel angenähert. Das Potentialmaximum dürfte durch die Bildkraftformel richtig dargestellt werden. Um den Einfluß des übrigen Kurvenverlaufs abzuschätzen, haben wir die Widerstandsberechnung auch mit $D_2(E_x)$ nach Gl. (4d) mit einem Korrektionsfaktor 0,85 durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abb. 6 für $\varphi = 4$ V ebenfalls eingetragen (gestrichelte Kurve). Danach schätzen wir, daß dieser Fehler etwa $\pm$ 0,5 Volt im Wert der Austrittsarbeit entspricht. (Bei kleinem Kontaktabstand darf D_2 keinesfalls verwendet werden!)

3. Das Integral Gl. (5a) ließ sich nicht exakt berechnen und wurde durch eine Näherung ersetzt. Wir haben für $\varphi = 4$ Volt und $a = 4$ bzw. 6 Å das Integral graphisch ausgewertet. Die beiden so erhaltenen Punkte sind in Abb. 6 mit eingetragen. Danach schätzen wir, daß dieser Fehler etwa 0,3 Volt im Wert der Austrittsarbeit entspricht.

Wir sehen also, daß die Ungenauigkeit unserer Rechnung nicht größer ist als die Unsicherheit im Wert der Austrittsarbeit.

7. Auswertung der Rechnungen

Unter Zugrundelegung der von Holm und Meissner gemessenen Übergangswiderstände und der aus der langwelligen Grenze des Photoeffektes bestimmten Werte der Austrittsarbeit[9]) wurden aus Abb. 6 die in Tab. 1 angegebenen Kontaktabstände bestimmt. Die beiden in Reihe 3 angegebenen Werte der Kontaktabstände sind die äußersten Grenzen, die mit den σ- und φ-Bereichen gerade noch vereinbar sind. In Reihe 4 sind die Mittelwerte des Kontaktabstandes angegeben, bei den Fehlergrenzen ist die Ungenauigkeit der Rechnung mit berücksichtigt. Bei Platin sind je nach der Vorbehandlung verschiedene Werte von σ gemessen worden, wir möchten annehmen, daß bei den kleinen σ-Werten die Oxydhaut durch Ausheizen schon teilweise zerstört war, wir haben daher diese Werte in Klammern gesetzt.

Aus der Tabelle geht hervor, daß die zu den gemessenen σ-Werten passenden Kontaktabstände zwischen 4,6 und 5,3 Å liegen. Nimmt man an, daß die Fremdschicht aus den beiden einmolekularen Sauerstoffschichten der beiden Kontaktmetalle besteht, so erscheint der Wert von 5 Å verständlich. Aber auch die übrigen Beobachtungen (vgl. Abschnitt 1) lassen sich mit der hier dargestellten Betrachtungsweise zwanglos erklären.

1. Die Proportionalität des Stromes mit der Kontaktfläche ist selbstverständlich.

2. Die Unabhängigkeit des spezifischen Widerstandes von der Temperatur ergibt sich zwangsläufig. Die Temperatur ist nur von Einfluß, insofern sie die Fermi-Verteilung beeinflußt. Die Abweichung von dem rechtwinkligen Verlauf kann sich aber erst bei Annäherung an das Gebiet thermischer Emission bemerkbar machen. Also spielt auch die Abrundung der Funktion $I'(E_x)$ (vgl. die gestrichelte Kurve in Abb. 2) erst bei diesen Temperaturen eine Rolle.

3. Die Übereinstimmung der σ-Werte bei den verschiedenen Metallen beruht auf der gleichartigen Fremdschicht, die den Kontaktabstand festlegt. Die Unterschiede der Metalle bezüglich der Austrittsarbeit ergeben bezüglich der Widerstände keine größeren Unterschiede als die tatsächlich gemessenen. Leider reicht jedoch die Meßgenauigkeit nicht aus, um den Gang des Widerstandes mit der Austrittsarbeit zu verfolgen.

4. Wir haben in Abschnitt 5 schon gezeigt, daß das Ohmsche Gesetz auch bei größeren Werten der Kontaktspannung in erster Näherung Gültigkeit besitzt. Zur Abschätzung der Gültigkeitsgrenzen müssen wir zwei Vernachlässigungen unserer Rechnung berücksichtigen: a) Wir haben den Verlauf der Funktion $I'(E_x)$ durch eine Rechteckkurve angenähert. Zwar sind die beiden abgeschnittenen Dreiecke inhaltsgleich, aber durch die Multiplikation mit der Durchtrittswahrscheinlichkeit tritt

[9]) M. Knoll, F. Ollendorf u. R. Rompe, Gasentladungstabellen, Berlin (1935), 75.

doch ein Fehler auf (vgl. Abb. 5). Dieser ist um so größer, je größer die Kontaktspannung A ist, bedingt also eine Abweichung vom Ohmschen Gesetz. Wir haben diese Abweichung für einen speziellen Fall ($a = 6$ Å, $\varphi = 4$ Volt) berechnet. Bei 0,5 Volt betrug die Abweichung vom Ohmschen Gesetz erst 1 v. H. b) Wir haben der Berechnung der Durchtrittswahrscheinlichkeit eine symmetrische Potentialverteilung zugrunde gelegt. Wenn sie unsymmetrisch wird, so verschiebt sich das Potentialmaximum und wird gleichzeitig etwas höher, als wir nach Gl. (4b) angesetzt haben. Da die Unsymmetrie von der Kontaktspannung A abhängt, so bedingt sie eine Abweichung vom Ohmschen Gesetz. Wir haben diese Abweichung für den gleichen Fall wie oben berechnet. Bei 0,5 Volt betrug die Abweichung wiederum nur 1 v. H. Beide Abweichungen wirken in entgegengesetzter Richtung, heben sich also teilweise auf. Nach dieser Betrachtung sind also nennenswerte Abweichungen vom Ohmschen Gesetz erst oberhalb 0,5 Volt zu erwarten. Die Messungen reichen nur bis 0,02 Volt und geben in diesem Bereich keine Abweichungen. Wir möchten jedoch annehmen, daß bei steigender Kontaktspannung, schon ehe 0,5 Volt erreicht ist, zusätzliche Erscheinungen elektrischer und thermischer Natur auftreten werden, die Abweichungen vom Ohmschen Gesetz zur Folge haben. An einem Goldkontakt wurden bei 20°K und einer Kontaktlast von 1,15 g eine Stromstärke von 1,6 Amp. und eine Kontaktspannung von 0,019 Volt gemessen[10]). Aus der Fließgrenze ($4{,}9 \cdot 10^6$ g/cm²) errechnet sich eine Berührungsfläche von $2{,}35 \cdot 10^{-7}$ cm² und daraus eine Stromdichte von $6{,}8 \cdot 10^6$ Amp./cm² [11]) und aus dem Kontaktabstand von 4,6 Å (vgl. Tab. 1) errechnet sich eine Feldstärke von $4{,}0 \cdot 10^5$ Volt/cm. Es ist kaum denkbar, daß sich die Werte von Stromdichte und Feldstärke noch um eine Zehnerpotenz steigern lassen. Auch thermische Effekte können eine Rolle spielen, wie aus der folgenden Abschätzung hervorgeht. Die obige Energie von $1{,}6 \cdot 0{,}019$ Watt bewirkt selbst bei der guten Wärmeleitfähigkeit von Gold bei 20°K schon eine Temperaturerhöhung in der Berührungsfläche von 1°.

8. Schluß

In Abschnitt 2 haben wir die vereinfachende Annahme eingeführt, daß der Kontaktzwischenraum als Vakuum behandelt werden kann. Die tatsächlich vorhandene Fremdschicht wird den Potentialverlauf zwischen den beiden Kontakten verändern, vielleicht erhöhen, vielleicht erniedrigen. Dann muß man den Kontaktspalt dementsprechend etwas kleiner oder etwas größer annehmen. Aber es war auch nicht der Zweck unserer Berechnung, einen Kontaktabstand von 5 Å nachzuweisen, sondern zu zeigen, daß eine Reihe von Beobachtungen an Metallkontakten verständlich wird, wenn man diese Metallkontakte als Störstellen in der Elektronenbahn behandelt, die von den Elektronen vermittels des Tunneleffektes durchsetzt werden. Mehr zu behaupten ist bei dem augenblicklichen Stand von Theorie und Experiment nicht möglich.

Zusammenfassung

Nach Messungen von Holm und Meissner tragen Metalloberflächen in Luft Fremdhäute, welche im Kontakt einen Übergangswiderstand bewirken. Es wird gezeigt, daß sich der richtige Übergangswiderstand der dünnsten Fremdhäute aus dem Tunneleffekt berechnet, wenn die Fremdschicht 5 ± 1 Å dick ist (ungefähr 2 Moleküldurchmesser) und dem Strom gegenüber als evakuierter Spalt wirkt. In Übereinstimmung mit den Beobachtungen ergibt die Theorie, daß dieser Übergangswiderstand unabhängig von der Temperatur ist und bis zu einer Kontaktspannung von 0,5 Volt dem Ohmschen Gesetz gehorcht, falls nicht vorher zusätzliche Erscheinungen auftreten.

(Eingegangen am 3. Oktober 1935)

[10]) R. Holm u. W. Meissner, Zeitschr. f. Phys. **86** (1933), 787, Tab. 1a.

[11]) Es sei darauf hingewiesen, daß die „ungeordnete" Stromdichte in einem metallischen Leiter ungefähr 10^{11} Amp./cm² beträgt, also nur um 4 Zehnerpotenzen größer ist als die hier auftretende gerichtete Stromdichte.

Zustände der Elektronen in Kristallgittern

Von F. Hund, Leipzig

(Unter Mitwirkung von B. Mrowka)

Inhalt: Für einige einfache Kristallgitter wird die Lage der Energiebänder genähert berechnet.

Für viele Eigenschaften von Kristallen (Kohäsion, metallischer oder nicht-metallischer Charakter, magnetische Eigenschaften) ist die Lage und Zustandsdichte der möglichen Energiestufen wichtig. In der Näherung, in der die einzelnen Elektronen in statischen Kraftfeldern (herrührend von den fest gedachten Kernen und den übrigen Elektronen) betrachtet werden, bedeutet dies: wo liegen die erlaubten Energiebänder, wie hängt darin die Energie von dem (die Rolle der „Quantenzahlen" spielenden) Wellenzahlvektor $\mathfrak{k}$ ab und bis zu welcher Stelle sind diese Energiebänder im unangeregten Zustand ($T = 0$) des Kristalls mit Elektronen besetzt? Für eine Untersuchung dieser Fragen stehen folgende Gesichtspunkte und Methoden zur Verfügung: Von den qualitativen Gittereigenschaften liefert die

Periodizität des Kraftfeldes (nach Bloch) die Form

$$u(\mathfrak{r}) = p(\mathfrak{r})\, e^{2\pi i \mathfrak{k}\mathfrak{r}}$$

der Eigenfunktionen, wo p eine mit der Gitterperiodizität periodische Funktion des Ortes $\mathfrak{r}$ ist. So ist es möglich, die Zustände durch die Werte eines Vektors $\mathfrak{k}$, des Wellenzahlvektors, zu kennzeichnen und den Punkten eines $\mathfrak{k}$-Raumes zuzuordnen. Die Energie $E(\mathfrak{k})$ ist eine in $\mathfrak{k}$ periodische Funktion mit der Periodizität des sogenannten reziproken Gitters; sie hat außerdem in den Gitterpunkten Symmetriezentren. Die Symmetrie des Kraftfeldes (Kristallklasse) ergibt gleichwertige Richtungen im $\mathfrak{k}$-Raum, also eine entsprechende Symmetrie von $E(\mathfrak{k})$. Neben diesen qualitativen Eigenschaften der Termstruktur kann man quantitative aus verschiedenen Näherungsverfahren erhalten, die sich gegenseitig ergänzen[1]). Man übersieht die Termstruktur in einem Gitter, wenn die Ergebnisse dieser verschiedenen Näherungen zueinander passen[2]). Ein sehr nützliches Näherungsverfahren ist kürzlich nach Ansätzen von Wigner und Seitz durch Slater angegeben worden[3]): Das Potential des Kraftfeldes wird in der Umgebung der Gitterpunkte (Kerne) durch ein kugelsymmetrisches angenähert; in ihm wird für eine Reihe von Energiewerten E die Schrödingergleichung mit der richtigen Randbedingung im Mittelpunkt, aber ohne Randbedingung außen gelöst. Man erhält so für jedes E eine Lösung mit der Symmetrie der s-Funktionen, eine Lösung (aus der man drei bilden kann) mit der Symmetrie der p-Funktionen, eine Lösung (aus der man fünf bilden kann) mit der Symmetrie der d-Funktionen usw. Aus diesen Funktionen wird eine Kombination gebildet, die eine Eigenfunktion des Elektrons im Gitter annähern soll, indem die Bedingungen beim Übergang von der Umgebung eines Gitterpunktes in die Umgebung eines benachbarten Gitterpunktes, die aus der allgemeinen Theorie folgen, nicht in allen Übergangspunkten, sondern nur in den wichtigsten erfüllt werden. Aus diesen Bedingungen folgt dann eine Beziehung zwischen $\mathfrak{k}$, E und den Abständen im Gitter.

Um eine Übersicht über die Termstrukturen in verschiedenen typischen Kristallgittern (im Hinblick auf Kohäsion und metallischen oder nichtmetallischen Charakter) zu erhalten, haben Herr Mrowka und ich uns die Elektronenterme in einigen einfachen Gittern nach dem Verfahren von Slater ausgerechnet. Es sind solche darunter, die in der Natur nicht vorkommen, auch ein- und zweidimensionale, die als vereinfachte Modelle von vorkommenden Gittern gelten können. Die vielleicht allgemeiner interessierenden Ergebnisse möchte ich kurz berichten[4]). Dabei sollen die betrachteten Gitter nach ihrer Termstruktur in Gruppen zusammengefaßt werden.

Erste Gruppe: Reihe aus gleichen Atomen in gleichen Abständen, ebenes Netz aus gleichen Atomen mit der Koordinationszahl 3 (Ebene im Graphitgitter), Diamantgitter und Elementgitter vom Wurtzittyp (diese beiden mit der Koordinationszahl 4). Die Zahl der wichtigen Punkte für die Erfüllung der Übergangsbedingungen — als solche wählen wir die Mitten der Verbindungen zwischen nächsten Nachbaratomen — ist hier so klein, daß man mit s- und p-Funktionen auskommt und von den p-Funktionen so viel braucht als der Dimensionszahl des Gitters entspricht. Die Energiebänder dieser ersten Gruppe werden in Abb. 1 in Abhängigkeit vom Abstand nächster Nachbarn angegeben (quantitativ gilt die Abbildung für Atome mit dem Kraftfeld des Kohleatoms, gezeichnet ist das Energiegebiet der 2 s- und 2 p-Atomterme).

Bezeichnen wir die Werte, die die Lösungen der Schrödingergleichung für gegebene Werte der Energie E und des halben Abstands benachbarter Gitterpunkte a haben, mit s und p, die Werte der Ableitungen nach dem Abstand vom Zentrum mit s' und p', so gilt für die erlaubten Energiebänder in den vier betrachteten Fällen

$$\frac{s\,p'}{s'\,p} \leqq 0\,, \qquad 1 \leqq \frac{s\,p' + s'\,p}{s\,p' - s'\,p} \leqq 1\,;$$

die Bänder werden also durch die Kurven $s = 0$, $p = 0$, $s' = 0$, $p' = 0$ begrenzt[5]). Jedes der gezeichneten Energiebänder enthält einen Zustand pro Atom, der mit zwei Elektronen besetzt werden kann. Beim zweidimensionalen Beispiel kommen dazu noch

$$\frac{s\,p' + s'\,p}{s\,p' - s'\,p} = \begin{cases} \cos\xi & \text{Punktreihe} \\ \pm\frac{1}{3}\sqrt{3 + 4\cos\xi\cos\eta + 2\cos 2\eta} & \text{Netz} \\ \pm\frac{1}{2}\sqrt{1 + \cos\xi\cos\eta + \cos\eta\cos\zeta + \cos\zeta\cos\xi} & \text{Diamant} \\ \pm\frac{1}{4}\sqrt{1 + (3 + 4\cos\xi\cos\eta + 2\cos 2\eta) \pm 2\cos\xi\sqrt{3 + 4\cos\zeta\cos\eta + 2\cos 2\eta}} & \text{Wurtzit.} \end{cases}$$

ξ, η, ζ sind bis auf geeignete Faktoren die Komponenten von $\mathfrak{k}$, beim Netz und beim Wurtzit in einem der hexagonalen Symmetrie angepaßten rechtwinkligen Achsensystem, bei Diamant in dem üblichen rechtwinkligen System.

[1]) Vgl. F. Bloch, R. Peierls, L. Brillouin.

[2]) Am Diamantgitter werden die Ergebnisse der verschiedenen Näherungen untersucht von F. Hund u. B. Mrowka, Ber. d. Sächs. Akad. d. Wiss., math.-phys. Kl. **87** (1935), 185.

[3]) E. Wigner u. F. Seitz, Phys. Rev. **43** (1933), 804; J. C. Slater, Phys. Rev. **45** (1934), 794.

[4]) Die ausführliche Darstellung (F. Hund u. B. Mrowka) erscheint demnächst in den Ber. d. Sächs. Akad. d. Wiss., math.-phys. Kl.

[5]) Die Abhängigkeit der Energie E von k ist bei den einzelnen Gittern natürlich verschieden. Es ist

(in dieser Näherung) unaufgespaltene Bänder, $p\,p' = 0$ (auf den beiden vom p-Atomterm ausgehenden Kurven), die Platz für ein Elektron pro Atom haben, und bei den dreidimensionalen Beispielen die gleichen unaufgespaltenen Bänder,

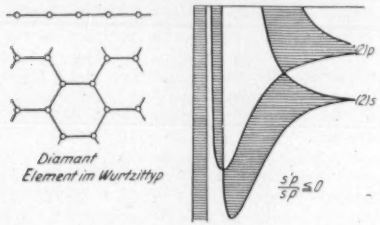


Abb. 1. Terme in einer Gruppe von Kristallgittern

die hier Platz für zwei Elektronen pro Atom haben. Es wird also für mittlere Werte des Gitterabstandes gerade das untere der gezeichneten Bänder voll besetzt, während das obere frei bleibt, wenn jedes Atom bei der Kette zwei Elektronen, beim ebenen Netz drei Elektronen, in den räumlichen Gittern vier Elektronen der betrachteten Hauptquantenzahl (hier 2) mitbringt. In diesen Fällen haben wir einen Isolator mit großer Kohäsion.

Zweite Gruppe: Reihe aus gleichen Atomen in gleichen Abständen, ebenes quadratisches Netz aus gleichen Atomen, Würfelgitter aus gleichen Atomen. Im ersten Beispiel (vgl. erste Gruppe) brauchen wir eine s- und eine p-Funktion; im zweiten Beispiel brauchen wir eine s-, zwei p-Funktionen verschiedener Richtung und eine d-Funktion; im

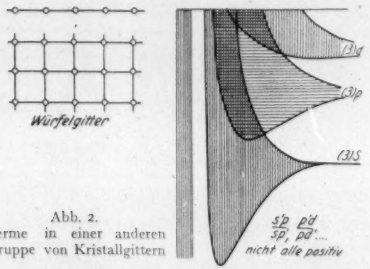


Abb. 2.
Terme in einer anderen Gruppe von Kristallgittern

dritten Beispiel brauchen wir eine s-, drei p- und eine d-Funktion. Die Bänder werden für die beiden letzten Fälle in Abb. 2 angegeben (quantitativ für Na-Atome, die Kurven von Slater entnommen). Es gilt

$$\frac{s\,p'}{s'\,p}, \qquad \frac{p\,d'}{p'\,d},$$

nicht beide positiv. Die Bänder sind auch durch Kurven $s = 0$, $p = 0$, $d = 0$, $s' = 0$, $p' = 0$, $d' = 0$ begrenzt; aber es ist jetzt mehr ausgefüllt als vorhin[6]). Es entsteht bei mittleren Gitterabständen ein Metall. Die Lücke zwischen $s = 0$ und $d' = 0$, die bei passender Elektronenzahl (so viel wie jedes Atom Nachbarn hat) Anlaß zu einem Isolator geben könnte, hat keine praktische Bedeutung, einmal weil wir in der Näherung weniger d-Funktionen mitnehmen als es gibt, also das Ergebnis für höhere Terme unsicher wird, dann auch, weil beim Hinzukommen von d-Elektronen im Grundzustand die Atomterme dicht zu liegen kommen und sich vieles überlappt.

Dritte Gruppe: Es gibt auch unter den Gittern, die aus gleichen Atomen bestehen und bei denen jedes Atom regelmäßig von den Nachbarn umgeben ist, verwickeltere Fälle, wo die Energiebänder nicht so einfach durch die Kurven $s = 0$, $p = 0 \ldots$, $s' = 0$, $p' = 0 \ldots$ bestimmt sind. So geben z. B. die Bänder

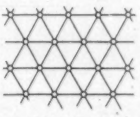


Abb. 3. Ebenes Netz der Koordinationszahl 6

des ebenen regelmäßigen Netzes mit der Koordinationszahl 6 (Abb. 3), die sich berechnen lassen, ein verwickelteres Bild.

Vierte Gruppe: Ungleiche Abstände oder ungleiche Atome. Der Fall der Punktreihe aus gleichen Atomen mit abwechselnden Abständen $2a$ und $2b$ kann dazu dienen, den Übergang von der äquidistanten Punktreihe ($a = b$) zu getrennten Molekeln ($b = \infty$) zu studieren. Die Bänder der Abb. 1, die

[6]) Die Abhängigkeit von $\mathfrak{k}$ ist gegeben durch

$$\left(\frac{s'\,p}{s\,p'} + \operatorname{tg}^2\xi\right)\left(\frac{d'\,p}{d\,p'} + \operatorname{tg}^2\eta\right) + \left(\frac{s'\,p}{s\,p'} + \operatorname{tg}^2\eta\right)\left(\frac{d'\,p}{d\,p'} + \operatorname{tg}^2\xi\right) = 0$$

beim quadratischen Netz und durch

$$\left(\frac{s'\,p}{s\,p'} + \operatorname{tg}^2\xi\right)\left(\frac{d'\,p}{d\,p'} + \operatorname{tg}^2\eta\right)\left(\frac{d'\,p}{d\,p'} + \operatorname{tg}^2\zeta\right) + \left(\frac{s'\,p}{s\,p'} + \operatorname{tg}^2\eta\right)\left(\frac{d'\,p}{d\,p'} + \operatorname{tg}^2\zeta\right)\left(\frac{d'\,p}{d\,p'} + \operatorname{tg}^2\xi\right) + \left(\frac{s'\,p}{s\,p'} + \operatorname{tg}^2\zeta\right)\left(\frac{d'\,p}{d\,p'} + \operatorname{tg}^2\xi\right)\left(\frac{d'\,p}{d\,p'} + \operatorname{tg}^2\eta\right) = 0$$

beim Würfelgitter. Ein entsprechendes Ergebnis

$$\frac{s\,p'}{s'\,p}, \qquad \frac{p\,d'}{p'\,d}, \qquad \frac{d\,f'}{d'\,f}$$

nicht alle positiv, erhält Slater für eine bestimmte Ebene im $\mathfrak{k}$-Raum beim kubisch innenzentrierten Gitter.

für $a = b$ gelten, spalten in der Mitte auf, wenn a und b ungleich werden. Bei geeigneter Elektronenanzahl kann dabei aus einem Metall ein Isolator werden. Für größer werdendes b bei festem a werden die Bänder immer dünner und gehen schließlich in die diskreten Molekelterme über. Der Fall der Punktreihe aus ungleichen Atomen in gleichen Abständen zeigt auch ein Aufspalten der Bänder der Abb. 1, wenn man von gleichen zu ungleichen Atomen übergeht. Das rechteckige Gitter erlaubt auch noch eine ziemlich einfache Berechnung der Terme. Man kann darin den Übergang vom quadratischen Netz zu einzelnen Punktreihen studieren; er ist analog dem Übergang von einem dreidimensionalen Koordinationsgitter über ein Schichtengitter zu einzelnen Schichten. Bei Ungleichwerden der Gitterabstände des rechteckigen Netzes tritt im Kontinuum der Abb. 2 ein Fenster auf, das zunehmend größer wird, so daß allmählich das Bild der Abb. 1 entsteht, nur noch mit einem unaufgespaltenen p-Term in der Lage des Atomterms, der von der bei der Punktreihe nicht berücksichtigten zweiten p-Funktion herrührt.

(Eingegangen am 5. Oktober 1935)

Gibt es in hochkomprimierten Metalldämpfen eine metallische Leitfähigkeit?

Von Werner Braunbek, Stuttgart

Erhöht man die Dichte eines Metalldampfes immer mehr, indem man bei genügend hoher Temperatur den Druck immer mehr steigert, so muß man schließlich zu einem Punkt gelangen, wo die durch die Annäherung der Metallatome rasch wachsende Elektronenaustauschmöglichkeit zu einer meßbaren metallischen Leitfähigkeit des Dampfes führt. Unter „metallischer" Leitfähigkeit ist dabei eine Elektronenleitfähigkeit zu verstehen, die nicht durch thermische Effekte irgendwelcher Art bedingt ist, bei der vielmehr der Strom durch die Einwirkung eines elektrischen Feldes allein zustande kommt.

Auf Grund der wellenmechanischen Ansätze für die metallische Leitfähigkeit gelingt eine grobe Abschätzung der Leitfähigkeitswerte, die in Metalldämpfen verschiedener Drucke zu erwarten sind, wenigstens für solche Metalle, deren Energiebänder nicht voll besetzt sind. Für Kaliumdampf liefert die Abschätzung z. B. bei 1 Atm. eine metallische Leitfähigkeit von $10^{-19}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, bei 10 Atm. eine solche von $10^{-5}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, wobei allerdings die Schätzung um einige Größenordnungen unsicher ist. Bei Metallen mit vollbesetzten Energiebändern, wie z. B. Hg, dürfte die metallische Leitfähigkeit im Dampfzustand noch wesentlich niedriger sein. Immerhin aber lassen die auf Grund der Schätzung erhaltenen Werte eine experimentelle Untersuchung der Frage lohnend erscheinen.

Die Messung kleiner metallischer Leitfähigkeiten in Metalldämpfen begegnet zwei hauptsächlichen Schwierigkeiten, die beide mit der hohen Temperatur zusammenhängen, die selbst bei niedrigsiedenden Metallen wie Quecksilber oder den Alkalien zur Erzielung von Dämpfen hoher Dichte erforderlich ist. Die erste Schwierigkeit besteht in der Tatsache, daß bei den erforderlichen Temperaturen die verwendbaren Isolationsmaterialien z. B. Quarzglas, schon eine recht beträchtliche Leitfähigkeit zeigen. Diese Schwierigkeit läßt sich indes völlig überwinden, entweder durch eine Art Schutzringmethode, die z. B. bei Hg-Dampf eine Meßmöglichkeit bis herab zu $10^{-14}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ gestattete, obwohl das zur „Isolation" dienende Quarzglas mehrere Zehnerpotenzen mal besser leitete. Oder durch eine Strömungsmethode, bei welcher der Metalldampf nicht im Gleichgewicht mit der flüssigen Phase, sondern strömend benutzt wird, wobei durch geeignete Anordnung die Isolation überhaupt nicht im Bereich des heißen Metalldampfes zu liegen braucht. Diese letztere Methode ist insbesondere bei Alkalimetallen die einzig mögliche, da es kein Isolationsmaterial gibt, das dem chemischen Angriff heißer Alkalimetalldämpfe widerstünde.

Die zweite Schwierigkeit ist wesentlich ernster und besteht darin, daß bei den erforderlichen Temperaturen thermisch bedingte Leitfähigkeitseffekte, wie Elektronenemission der Elektroden und thermische Ionisation des Dampfes, besonders an den heißen Wänden, unvermeidlich sind. Diese thermisch bedingte Leitfähigkeit, die besonders bei den Dämpfen der Alkalimetalle sehr störend ist, setzt dem Vordringen der Messung zu kleinen Werten der metallischen Leitfähigkeit eine prinzipielle Grenze. Die thermisch bedingte Leitfähigkeit läßt sich von der metallischen dadurch unterscheiden, daß die erstere sehr rasch mit steigender Temperatur wächst, dagegen vom Druck nur schwach, und zwar abnehmend mit steigendem Druck, abhängt, während die letztere bei geringer Temperaturabhängigkeit mit steigendem Druck außerordentlich rasch wachsen müßte.

Ich habe nun Messungen der Leitfähigkeit an Quecksilberdampf bis 35 Atm. (bei 730°) und an Kaliumdampf bis 10 Atm. (bei 1200°) ausgeführt. In beiden Fällen zeigt sich eine kleine Leitfähigkeit, die sich jedoch durch ihre Temperatur- und Druckabhängigkeit als jedenfalls ganz überwiegend thermisch bedingt erweist.

Die Ergebnisse für Quecksilberdampf sind in Tab. 1, für Kaliumdampf in Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 1
(Hg-Dampf)

p Atm.	t° C	Leitfähigkeit Ω^{-1} cm $^{-1}$
0,45	500	$< 10^{-14}$
0,45	590	10^{-13}
0,45	620	$4{,}5 \cdot 10^{-12}$
0,45	650	$1{,}7 \cdot 10^{-11}$
0,45	680	$5—7 \cdot 10^{-11}$
0,45	710	$9 \cdot 10^{-11}$
5,0	580	10^{-13}
10,0	600	$1—1{,}5 \cdot 10^{-13}$
	710	$6—8 \cdot 10^{-12}$
20,5	660	$6—8 \cdot 10^{-12}$
30,0	710	$6—10 \cdot 10^{-12}$
35,5	730	$7—12 \cdot 10^{-12}$

Tabelle 2
(K-Dampf)

p Atm.	t° C	Leitfähigkeit Ω^{-1} cm $^{-1}$
5,0	1130	$2{,}2 \cdot 10^{-6}$
5,0	1145	$3{,}1 \cdot 10^{-6}$
5,0	1165	$4{,}3 \cdot 10^{-6}$
5,0	1180	$6{,}5 \cdot 10^{-6}$
5,0	1200	$9 \cdot 10^{-6}$
6,0	1200	$8{,}7 \cdot 10^{-6}$
7,0	1200	$8{,}3 \cdot 10^{-6}$
8,0	1200	$7{,}1 \cdot 10^{-6}$
9,0	1200	$6{,}5 \cdot 10^{-6}$
10,0	1200	$5—7 \cdot 10^{-6}$
10,0	1180	$4—5 \cdot 10^{-6}$
10,0	1165	$2{,}5—3{,}5 \cdot 10^{-6}$
10,0	1145	$1{,}9—2{,}5 \cdot 10^{-6}$
10,0	1130	$1{,}2—1{,}9 \cdot 10^{-6}$

Bei Hg-Dampf wurde mit 110 Volt gemessen. Die Charakteristik ist nicht linear; die Meßgenauigkeit reicht aber zu ihrer genaueren Festlegung nicht aus.

Beim K-Dampf, wo die Leitfähigkeit viel größer ist, konnte mit 2 Volt und 4 Volt (z. T. auch 6 Volt) gemessen werden. Die Charakteristik ist hier linear, d. h. es gilt innerhalb der angewandten Spannungen das Ohmsche Gesetz.

Die Druckabhängigkeit der gemessenen Leitfähigkeit zeigt aber in beiden Fällen, daß diese überwiegend thermisch bedingt ist, daß also beim Hg-Dampf bei 35 Atm. höchstens ein Bruchteil der $10^{-11}\,\Omega^{-1}$ cm^{-1}, beim K-Dampf bei 10 Atm. höchstens ein Bruchteil der $1—2 \cdot 10^{-6}\,\Omega^{-1}$ cm^{-1} metallischer Natur sein können.

Für die metallische Leitfähigkeit liefern also die Messungen als obere Grenze für:

Hg-Dampf von 35 Atm. die Größenordnung $10^{-12}\,\Omega^{-1}$ cm^{-1}
K-Dampf von 10 Atm. die Größenordnung $10^{-7}\,\Omega^{-1}$ cm^{-1}

(Eingegangen am 26. September 1935)

Die Elektronenkonfiguration der supraleitenden Metalle

Von U. Dehlinger, Stuttgart

(Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Metallforschung in Stuttgart)

Inhalt: Besetzung der äußersten Elektronenschalen im Gitter der supraleitenden Metalle.

Das Verständnis der Supraleitung ist bisher durch die Metallkunde nicht wesentlich gefördert worden, was davon herrührt, daß die Metallforschung nur in wenigen Fällen von den Strukturen der Metalle aus zur Erkenntnis der Elektronenkonfiguration gelangen konnte. Die scharfe Beschränkung der supraleitenden Elemente[1]) auf einzelne Vertikalreihen des periodischen Systems deutet aber auf einen engen Zusammenhang zwischen der Elektronenkonfiguration im Metallgitter und Supraleitfähigkeit hin.

Verhältnismäßig einfache Verhältnisse liegen vor, wenn wir uns auf die rechte Seite des periodischen Systems (in der für die Metallkunde allein brauchbaren Form mit ausgeschriebenen 18er Perioden) beschränken. Die Eisen- und Platinmetalle sind nicht supraleitend, ebenso nicht die einwertigen Elemente Cu, Ag, Au. In der nächsten Vertikalspalte, bei Hg, weiter bei Tl und Pb tritt dann Supraleitfähigkeit mit sehr hohen Sprungpunkten auf. Bi ist als Element nicht mehr supraleitend. Zusammenfassend kann man für dieses ganze Gebiet den Satz aufstellen: Supraleitend sind alle Elemente und nur diese, welche die folgenden drei Bedingungen erfüllen: 1. Das Gitter muß eine hohe Koordinationszahl besitzen, d. h. es muß metallische Bindung ohne Lokalisation vorliegen. 2. Der Atomradius darf nicht zu klein sein, daher sind die letzten Horizontalreihen des periodischen Systems bevorzugt. 3. In der äußersten, von Elektronen besetzten Schale des Atoms muß mehr als ein Elektron vorhanden sein.

Weniger klar lagen die Verhältnisse auf der linken Seite des periodischen Systems (im Gebiet der sog. Übergangsmetalle), wo bei V, Nb und Ta wieder Supraleitung mit sehr hohem Sprungpunkt auftritt. Die ersten beiden obengenannten Bedingungen sind auch hier erfüllt. Die Elektronenbesetzung der äußersten Schale läßt sich aber hier nicht mehr ohne weiteres bestimmen, da man infolge der Unabgeschlossenheit der zweitäußersten Schale (der d-Elektronen) nicht mehr voraussetzen kann, daß die Elektronenbesetzung im Metall dieselbe ist wie im freien Atom. W. Meißner (a. a. O.) hat versucht, die

[1]) Zusammenstellung von W. Meissner, Erg. d. exakt. Naturwiss. **11** (1932), 219; Physik. Zeitschr. **35** (1934), 931; Elektrotechn. Zeitschr. **56** (1935), 1061.

dritte der genannten Bedingungen auch hier aufrechtzuerhalten, indem er die von Hume-Rothery auf Grund einer formalen Analyse der Atomabstandskurve vorgeschlagenen Elektronenzahlen heranzog. Dies führte zu keinem befriedigenden Ergebnis, weil nicht nur den supraleitenden, sondern auch zahlreichen andern Übergangsmetallen mehr als ein Elektron in der äußersten Schale zugewiesen werden mußte.

Auf Grund der Strukturen ist der Verf. zu ganz anderen Elektronenbesetzungszahlen für die Übergangsmetalle gekommen. Zunächst ließ sich an Hand des empirischen Materials der Satz aufstellen[2]), daß die Strukturen dieser Elemente im periodischen System symmetrisch zu der Spalte des Cr, Mo, W liegen und die einzig mögliche Erklärung dieses Satzes ist, daß die Strukturen durch das resultierende Impulsmoment der im Aufbau begriffenen d-Schale bestimmt werden, woraus sich wiederum die Zahl der d-Elektronen in den einzelnen Übergangsmetallen ergibt. So findet man, daß alle Übergangsmetalle, welche in die genannte Symmetrie hereinpassen, nur ein s-Elektron pro Atom besitzen, während alle übrigen Außenelektronen (d. h. nicht zu abgeschlossenen Schalen gehörenden Elektronen) d-Elektronen sind und zur zweitäußersten Schale gehören. Für die Eisen- und Platinmetalle war dieses Ergebnis schon früher auf anderem Weg abgeleitet worden. Die einzige Spalte aber, in welcher alle Strukturen sich nicht in die genannte Symmetrie fügen, ist die des V, Nb und Ta; gerade in dieser Spalte also, in der besonders ausgeprägte Supraleitfähigkeit vorkommt, haben wir eine andere Elektronenverteilung anzunehmen; diese kann nur so sein, daß mehr als ein Elektron pro Atom zur äußersten Schale (der s-Elektronen) gehört oder daß alle fünf Außenelektronen der Spalte zur d-Schale gehören und daher diese zur äußersten Schale wird. Wie an anderer Stelle gezeigt wurde, spricht die innenzentrierte Struktur der hierhergehörenden Elemente für die letztere Annahme.

Unter den Übergangsmetallen sind bisher als supraleitend gefunden nur die drei Elemente der genannten und vier Elemente der ihr vorhergehenden Spalte. Die Sprungtemperaturen von V, Nb und Ta betragen 4,4° bzw. 9,2° bzw. 4,4°; in der vorhergehenden Spalte betragen sie bei Ti, Zr, Hf, Th 1,8, 0,7, 0,3 und 1,4°. Aus diesen Zahlen geht ohne weiteres hervor, wie sehr die Spalte des V unter den Übergangsmetallen in bezug auf Supraleitfähigkeit ausgezeichnet ist, also gerade die Spalte, die nach der Strukturanalyse mehr als ein Elektron pro Atom in der äußersten Schale enthält und daher den zu Anfang aufgestellten Satz erfüllt. Die geringere Supraleitfähigkeit der vorhergehenden Spalte könnte durch Verunreinigungen hervorgerufen sein, insbesondere mit Stickstoff, zu dem bekanntlich das Titan eine ausgesprochene Affinität besitzt und der ohne Strukturänderung in das Gitter eintreten kann und sich deshalb leicht der Beobachtung entzieht.

Naturgemäß sind für Legierungen die Untersuchungen noch weniger als abgeschlossen zu betrachten als für Elemente, jedoch widersprechen die bisher bekannten Tatsachen auch hier nicht der Gültigkeit des obigen Satzes. So bewirkt das Bi, welches seiner Elektronenzahl und seinem Atomradius nach supraleitend sein müßte, aber als reines Element dazu ein zu stark verzerrtes Gitter besitzt, in dem hochkoordinierten Gitter des Au_2Bi Supraleitfähigkeit. Besonders auffallend ist die Supraleitfähigkeit zahlreicher Karbide und Nitride von Übergangsmetallen, die selbst nicht supraleitend sind. Über die Elektronenverhältnisse in diesen Stoffen war bisher wenig bekannt; nun ist aber durch Überführungsversuche von Seith und Keil[3]) nachgewiesen, daß in Eisen gelöste Kohlenstoffatome positiv geladen sind, d. h. Elektronen an das Metallgitter abgegeben haben. Verallgemeinert man dieses Ergebnis für die strukturell ganz ähnlichen Karbide und Nitride der sonstigen Übergangsmetalle, so kommt man zu dem Schluß, daß auch in diesen das Metallgitter von den eingelagerten Metalloiden Elektronen aufgenommen hat, also jetzt mehr als ein Elektron pro Atom in der äußersten Schale besitzt.

Zusammenfassung

Der Satz: Supraleitend sind alle Elemente und nur diese, welche Gitter mit hoher Koordinationszahl besitzen, einen nicht zu kleinen Atomradius und in ihrer äußersten Schale mehr als ein Elektron pro Atom haben, gilt nach einer neuen, auf Grund eines Vergleichs der Strukturen ausgeführten Bestimmung der Elektronenzahlen für alle Elemente einschließlich der Übergangsmetalle, mit Ausnahme der schwach supraleitenden Elemente der Spalte des Ti, bei welchen vielleicht Verunreinigungen von Einfluß sind. Ebenso scheint auch die Supraleitfähigkeit der Legierungen durch einen solchen Satz bestimmt zu sein. (Eingegangen am 4. Oktober 1935)

Diskussionsbemerkung

Schachenmeier: Die wellenmechanische Theorie der Supraleitung, welche ich seinerzeit entworfen habe[4]), postuliert als Regel, daß die Supraleiter mindestens 2 Außenelektronen haben.

[2]) U. Dehlinger, Zeitschr. f. Phys. **96** (1935), 620.

[3]) W. Seith u. O. Keil, Zeitschr. f. Metallkde. **27** (1935), 213.

[4]) Zeitschr. f. Phys. **74** (1932), 503.

Sie stellt damit erstmalig ein ordnendes Prinzip für die Stellung der Supraleiter im periodischen System der Elemente auf, über welche früher völlige Unklarheit geherrscht hat. Dasselbe ist nunmehr weitgehend bestätigt (hierzu vergleiche man die Diskussion auf der vorjährigen Physikertagung)[5]. Wellenmechanisch ist dasselbe eine Auswirkung davon, daß die Bewegung der den Stromtransport vermittelnden Elektronen im Zustand der Supraleitung mit Austauschprozessen verknüpft ist.

Wenn die genannte Regel richtig ist, so besteht keine Hoffnung, daß die letzte Frage nach dem Warum der widerstandslosen Stromleitung durch eine feldtheoretische oder eine thermodynamische Theorie beantwortet werden kann. Denn eine solche kann nicht die Anordnung im periodischen System verständlich machen, wozu Eingehen auf den Bau des Atoms nötig wäre. Sie kann natürlich, wenn diese Grundfrage anderweitig beantwortet ist, wertvolle Dienste zur Beschreibung der Erscheinungen leisten.

[5]) Physik. Zeitschr. **35** (1934) 968/969.

(Eingegangen am 12. Oktober 1935)

Über die longitudinale Widerstandsänderung im Magnetfelde nach der elementaren Theorie.

Von A. Sommerfeld und B. W. Bartlett[1]), München.

Als ich 1927 die Elektronentheorie der Metalle auf Grund der Fermischen Statistik bearbeitete, rechnete ich korpuskular. Die Übertragung in die Sprache der Wellenmechanik leistete bekanntlich zuerst F. Bloch. Erst von diesem Standpunkt aus ließ sich die Bindung der Elektronen an die Metallatome rationell beschreiben und die freie Weglänge aus der Wechselwirkung der Elektronen mit den thermischen Gitterschwingungen bis zu einem gewissen Grade berechnen sowie eine Inkonsequenz in meiner Anwendung der Fermi-Statistik vermeiden. Ich will im folgenden meinen ursprünglichen Standpunkt die „elementare Theorie", alle späteren Verfeinerungen die „wellenmechanische Theorie" nennen.

Es gibt eine Reihe von Problemen, bei denen die elementare Theorie ausreicht: die spezifische Wärme der Elektronen, der Richardson-Effekt, das Wiedemann-Franzsche Gesetz, die Thermokraft bei den Alkalien (mit einer gewissen wellenmechanischen Entlehnung). Die elementare Theorie hat den Vorteil, daß sie zahlenmäßig bestimmte Resultate gibt, die mit der Erfahrung verglichen werden können, während die wellenmechanische Theorie oft nur qualitative Ergebnisse liefert. Z. B. wird meine Formel für die spezifische Wärme der Elektronen durch Leidener Beobachtungen bei tiefsten Temperaturen in einigen Fällen quantitativ bestätigt.

Bei der spezifischen Wärme handelt es sich um die Temperaturabhängigkeit der Elektronenenergie. Man erhält die magnetischen Eigenschaften der Metalle, soweit sie von den freien Elektronen herrühren, wenn man die Abhängigkeit der Elektronenenergie vom Magnetfelde berechnet. Auch dies geschieht nach der elementaren Theorie. Man vergleiche die Behandlung des Diamagnetismus der Leitungselektronen von Landau (1930) und den für die ganze Entwicklung der modernen Metalltheorie grundlegenden Nachweis des temperaturunabhängigen Paramagnetismus der Metalle durch Pauli (1926). Bei Landau kommt als neuer Gedanke hinzu, daß die Elektronenbahnen im Magnetfelde (Spiralbahnen) zu quanteln sind. Diesen Gedanken hat kürzlich Titeica[2]), ein Schüler von Heisenberg, aufgenommen und auf die Frage nach der Widerstandsänderung im Magnetfelde angewendet. Seine Behandlung ist teils wellenmechanisch, teils elementar. Ich habe zusammen mit B. W. Bartlett überlegt, wie weit man kommt, wenn man, insbesondere beim Problem der longitudinalen Widerstandsänderung (Strom und Magnetfeld parallel) rein korpuskular rechnet. Das hat ein besonderes Interesse aus folgendem Grunde:

Meine elementare Rechnung von 1927 hatte für die transversale Widerstandsänderung einen viel zu kleinen Wert und für die longitudinale den Wert Null ergeben[3]), während erfahrungsgemäß die letztere fast von derselben Größenordnung ist wie die erstere. Hierbei waren aber die Elektronenbahnen noch nicht quantisiert. Es entsteht nun die Frage: Rührt das Verschwinden der longitudinalen Widerstandsänderung in der elementaren Theorie von der unterlassenen Quantisierung her oder von der Vernachlässigung der Bindung, der Wechselwirkung mit den Gitterschwingungen usw. Wir haben uns überzeugt, daß sie von der unterlassenen Quantisierung herrührt, daß also auch die longitudinale Widerstandsänderung der entsprechend vervollständigten elementaren Theorie zugänglich ist.

Wie sind die Spiralbahnen zu quanteln? Die longitudinale Komponente der Bewegung (p_z // Magnetfeld) bleibt natürlich ungequantelt,

[1]) Vorgetragen von A. Sommerfeld.

[2]) S. Titeica, Ann. d. Phys. **22**, 129, 1935.

[3]) Vgl. z. B. Handbuch der Physik, 2. Aufl. Bd. XXIV, 2, S. 368, Absatz 3. Das Folgende dient zur Ergänzung und Richtigstellung meiner dortigen Angaben.

der zugehörige Bestandteil der Energie des Elektrons ist

$$\varepsilon_{\text{long}} = \frac{p_z^2}{2m} . \tag{1}$$

Für die Energie der transversalen Bewegung ($p^2 = p_x^2 + p_y^2$) findet man

$$\varepsilon_{\text{trans}} = \frac{p^2}{2m} = (2n+1)\mu H . \tag{2}$$

$\mu = e\hbar/2mc$ = Bohrsches Magneton, n = Quantenzahl; über deren Bedeutung vergleiche Zusatz 1.

Daher die Gesamtenergie des Elektrons

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{trans}} + \varepsilon_{\text{long}} = (2n+1)\mu H + \frac{p_z^2}{2m} . \tag{3}$$

Die Integration über den Impulsraum wird, wenn wir sie auf die Polarkoordination des Impulses p_x, p, $\alpha = \sphericalangle(p, p_z)$ transformieren:

$$\iiint \ldots dp_x dp_y dp_z = \iiint \ldots dp_z p\, dp\, d\alpha .$$

Hier ist

$$\int \ldots d\alpha = 2\pi \ldots$$

wenn die zu integrierende Größe ... nur von p_z und p abhängt; ferner wird vermöge der Quantelung das Integral nach p, wenn man es über den zur Quantenzahl n gehörenden Bereich erstreckt [vgl. Gleichung (2)]:

$$\int p\, dp = \frac{1}{2}(p_{n+1}^2 - p_n^2) = 2m\mu H .$$

Somit im ganzen, wenn wir den bekannten Faktor $2/h^3$ hinzufügen (h^3 = Einheit der Phasenzelle, 2 = Spinfaktor):

$$\frac{2}{h^3} \iiint \ldots dp_x dp_y dp_z = \frac{8\pi m\mu H}{h^3} \sum \int dp_z \ldots \tag{4}$$

Wir betrachten den auf die Einheit des xy-Querschnitts bezogenen Strom I, welcher entsteht, wenn wir eine elektrische Feldstärke F (parallel zum Felde H) anlegen. Wegen Gleichung (4) haben wir:

$$I = \frac{2}{h^3} \iiint e\zeta\, dp_x dp_y dp_z = \frac{8\pi e m\mu H}{h^3} \sum \int \zeta_f dp_z . \tag{5}$$

$\zeta = p_z/m$ ist die Geschwindigkeitskomponente der Elektronen senkrecht zum Querschnitt; f ist nicht identisch mit der Fermischen Verteilung[4])

$$f_0 = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \bar{\varepsilon}}{kT}} + 1} , \tag{6}$$

sondern ist eine durch F gestörte Verteilung. Die Störung durch H macht sich nur insofern geltend, als in f_0 der gequantelte Energiewert (3) einzutragen ist, sowie darin, daß die Grenzenergie $\bar{\varepsilon}$ mit Magnetfeld gegen diejenige ohne Magnetfeld $\bar{\varepsilon}_0$ (vgl. Zusatz 2) ein wenig verschoben ist. Für das gestörte f machen wir denselben Ansatz wie bei reiner Stromleitung ohne Magnetfeld

$$f = f_0 + \zeta\chi . \tag{7}$$

Wir verifizieren (7), indem wir χ aus der Bedingung für die Stationarität der Verteilung berechnen. Die linke Seite dieser Bedingung, auf der wir f durch f_0 ersetzen dürfen, lautet bekanntlich

$$\dot{\xi}\frac{\partial f_0}{\partial \xi} + \dot{\eta}\frac{\partial f_0}{\partial \eta} + \dot{\zeta}\frac{\partial f_0}{\partial \zeta} + \xi\frac{\partial f_0}{\partial x} + \eta\frac{\partial f_0}{\partial y} + \zeta\frac{\partial f_0}{\partial z} . \tag{8}$$

Hier ist

$$\dot{\xi} = \frac{eF}{m} , \quad \dot{\eta} = -\frac{e}{c}\xi H , \quad \dot{\xi} = \frac{e}{c}\eta_l H$$

und es fallen die drei letzten Glieder fort, weil f_0 nicht von xyz abhängt; ferner fällt die Summe der zwei ersten Glieder in (8) fort, gleichviel ob wir $\varepsilon_{\text{trans}}$ in der ungequantelten oder in der von ξ, η unabhängigen gequantelten Form (2) annehmen. Es bleibt also nur

$$\frac{eF}{m}\frac{\partial f_0}{\partial \zeta} = \frac{eF}{m}\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\frac{\partial \varepsilon}{\partial \zeta} = eF\zeta\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} . \tag{8a}$$

Auf der rechten Seite der Stationaritätsbedingung, die den Zusammenstößen Rechnung trägt, fällt beim Einsetzen von (7) f_0 heraus, weil f_0 bei den Zusammenstößen für sich stationär ist. Die rechte Seite rührt also nur von dem zweiten Gliede in (7) her und ist wie bei meiner früheren, an Lorentz anknüpfenden Behandlung

$$-\frac{v}{l}\zeta\chi . \tag{9}$$

v/l bedeutet die Anzahl Stöße in der Zeiteinheit (l = freie Weglänge, als dimensionell geforderter, aber sonst unbekannter Faktor, $v = \sqrt{2\varepsilon/m}$). Aus (8a) und (9) folgt nun

$$\chi = -\frac{el}{v}F\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} . \tag{10}$$

Setzt man dies in (7) und (7) in (5) ein, so entsteht ein erstes Glied, welches ζf_0 enthält und

[4]) Wir schreiben in (6) $\bar{\varepsilon}$ statt der sonst üblichen Bezeichnung ζ für die Grenzenergie der Fermi-Verteilung, weil wir ζ für die Geschwindigkeits-Komponente verbraucht haben.

daher in p_z ungerade ist. Dieses Glied fällt bei der Integration nach p_z fort. Das zweite Glied enthält $\zeta^2 \partial f_0/\partial\varepsilon$, welcher Ausdruck in p_z gerade ist. Wir schreiben nur dieses zweite Glied hin:

$$\left.\begin{aligned} I &= C \sum_n \int \zeta^2 \frac{l}{v} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\, dp_z, \\ C &= -\frac{8\pi e^2 m \mu H F}{h^3}. \end{aligned}\right| \qquad (11)$$

Indem wir das Integral nur von 0 bis ∞ führen, können wir für (11) auch schreiben (l/v ist ebenfalls gerade in p_z):

$$I = 2C \sum_n G\left(n + \frac{1}{2}\right), \qquad (12)$$

$$G\left(n+\frac{1}{2}\right) = \int_0^\infty \zeta^2 \frac{l}{v} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} dp_z. \qquad (12a)$$

Um (12a) auszuwerten, beachten wir, daß $\partial f_0/\partial\varepsilon$ nur an der wohlbekannten kritischen Stelle $\varepsilon = \bar\varepsilon$ sehr groß ist, so zwar, daß das über diese Stelle erstreckte Integral wird:

$$\int \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} d\varepsilon = \int \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \zeta\, dp_z = -1. \qquad (13)$$

Man erhält daher aus (12a):

$$G\left(n+\frac{1}{2}\right) = -\left(\zeta \frac{l}{v}\right)_{\varepsilon=\bar\varepsilon}. \qquad (14)$$

Der Stelle $\varepsilon = \bar\varepsilon$ entspricht nach (3) der Wert

$$\left.\begin{aligned} \zeta = \frac{p_z}{m} &= \sqrt{\frac{2\bar\varepsilon}{m}\left(1 - \frac{2\mu H}{\bar\varepsilon}\left(n+\frac{1}{2}\right)\right)} \\ &= \bar v \sqrt{1 - \frac{2\mu H}{\bar\varepsilon}\left(n+\frac{1}{2}\right)}, \end{aligned}\right| \qquad (15)$$

wo $\bar v$ die zu $\bar\varepsilon$ gehörende Grenzgeschwindigkeit. Ebenso schreiben wir $\bar l = l(\bar\varepsilon)$. Gleichung (14) lautet dann

$$G\left(n+\frac{1}{2}\right) = -\bar l \sqrt{1 - \frac{2\mu H}{\bar\varepsilon}\left(n+\frac{1}{2}\right)}. \qquad (14a)$$

Diese Gleichung setzt aber, ebenso wie (14), voraus, daß die Stelle $\varepsilon = \bar\varepsilon$ innerhalb des (reellen!) Integrationsgebietes für p_z liegt. Das ist nach (15) nur für solche n der Fall, für die gilt:

$$n < \bar n = \frac{1}{2}\left(\frac{\bar\varepsilon}{\mu H} - 1\right). \qquad (16)$$

Soll $\bar n$ sehr groß sein, so muß man verlangen

$$\mu H \ll \bar\varepsilon. \qquad (16a)$$

In diesem Falle geht die Summe (12) von 0 bis $\bar n \to \infty$. Ist dagegen (16a) nicht erfüllt, so besteht (12) nur aus einer endlichen Summe, evtl. aus einem Gliede (für $\mu H \sim \bar\varepsilon$ aus dem einen Gliede $n = 0$).

Wir nehmen an, daß (16a) erfüllt ist und benutzen in (12) nach dem Vorgange von Bethe[5]) eine unseren Zwecken besonders angepaßte Form der Eulerschen Summenformel

$$\sum_{n=a}^{b-1} G\left(n+\frac{1}{2}\right) = \int_a^b G(x)dx - \frac{1}{24} G'(x)\Big|_a^b + \cdots \qquad (17)$$

In unserem Falle ist $a = 0$, $b = \bar n \to \infty$. Das erste Glied rechts setzen wir, nach Multiplikation mit $2C$, gleich I_0'. Es ist bis auf eine in Zusatz 2 zu berechnende Korrektion gleich dem Strome I_0 bei verschwindendem H, wo ja die Quantenniveaus in (3) eine kontinuierliche Folge bilden, also die Summe in das Integral übergeht. Das zweite Glied rechts verschwindet an der oberen Grenze (vergleiche ebenfalls Zusatz 2). An der unteren Grenze wird nach (14a) mit $n + \frac{1}{2} = x = 0$:

$$G'(0) = \bar l \frac{\mu H}{\bar\varepsilon}.$$

Schließlich erhält man beim Einsetzen in (17) und (12)

$$\left.\begin{aligned} I &= I_0' + \frac{1}{6} \frac{C \mu H \bar l}{m \bar v^2} \\ &= I_0' - \frac{8\pi}{3} \frac{m^3 \bar v^3}{h^3} \cdot \frac{e^2 \bar l}{m \bar v} \cdot F \cdot \frac{(\mu H)^2}{2 m^2 \bar v^4}. \end{aligned}\right| \qquad (18)$$

Hier ist in dem letzten Produkt der erste Faktor gleich der Zahl N der freien Elektronen im cm³ [vgl. z. B. Handbuch, l. c. S. 354, Gleichung (5, 10a) oder Gleichung (32a) in Zusatz 2; da es sich gegenwärtig um ein Korrektionsglied handelt, ist der Unterschied zwischen $\bar\varepsilon$ und $\bar\varepsilon_0$ in Zusatz 2 belanglos]. Multipliziert mit dem zweiten Faktor ergibt sich der Drudesche und zugleich elektronentheoretische Wert der Leitfähigkeit σ ohne Magnetfeld; σF stellt dann den Strom I_0 dar. Durch Division mit I_0 entsteht also aus (18)

$$\frac{I}{I_0} = \frac{I_0'}{I_0} - \frac{1}{8}\left(\frac{\mu H}{\bar\varepsilon}\right)^2. \qquad (18a)$$

Nach Zusatz 2, Gleichung (39) ist aber

$$\frac{I'}{I_0} = 1 + \frac{A}{12}\left(\frac{\mu H}{\bar\varepsilon}\right)^2, \qquad (18b)$$

[5]) Handbuch l. c. S. 479.

wo A die Abhängigkeit der freien Weglänge von der Energie, Gleichung (36), zum Ausdruck bringt. Somit können wir statt (18a) schreiben

$$\frac{I}{I_0} = 1 + \left(\frac{A}{12} - \frac{1}{8}\right)\left(\frac{\mu H}{\bar{\varepsilon}}\right)^2. \qquad (18c)$$

Es ist aber, wenn ϱ bzw. ϱ_0 den spezifischen Widerstand mit und ohne Magnetfeld bedeutet und $\Delta\varrho = \varrho - \varrho_0$ die Widerstandsänderung:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{\varrho_0}{\varrho}, \quad \frac{I}{I_0} - 1 = -\frac{\Delta\varrho}{\varrho}$$

also

$$\frac{\Delta\varrho}{\varrho} = \left(\frac{1}{8} - \frac{A}{12}\right)\left(\frac{\mu H}{\bar{\varepsilon}}\right)^2. \qquad (19)$$

Das ist dieselbe Form wie Gleichung (47) von Titeica, wobei aber statt unseres Zahlenfaktors $\frac{1}{8} - A/12$ bei Titeica $\frac{1}{4}$ steht.

Der Gültigkeitsbereich unseres Ergebnisses wird begrenzt durch die Bedingung (16a). Eine engere Bedingung folgt aus der Anwendbarkeit der Eulerschen Summenformel: Die in unserer Summe $\sum_n$ auftretenden Differenzen zwischen den Argumenten der Fermi-Funktion in zwei aufeinander folgenden Summanden

$$\frac{\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n}{kT} = \frac{2\mu H}{kT} \qquad (19a)$$

müssen klein gegen 1 sein, also

$$2\mu H \ll kT.$$

Für zu hohe Felder und zu kleine Temperaturen versagt also unsere Formel (19). Daß bei den eigentlichen Leitern (19a) enger ist als (16a) folgt daraus, daß man setzen[6]) kann $\bar{\varepsilon} = k\overline{T}$, $\overline{T}$ = „Entartungstemperatur", und daß für gute Leiter stets $T \ll \overline{T}$ ist.

Schließlich muß aber betont werden, daß unsere Formel (19) (also auch die entsprechende Formel von Titeica) Zahlenwerte liefert, die weit unterhalb der Beobachtungen liegen, was sich insbesondere bei *Cu* kontrollieren läßt.

Zusatz 1. Die Spiralbahnen im Magnetfeld lassen sich bequem in rechtwinkligen Koordinaten quanteln[7]), wenn man das zu H gehörige Vektorpotential $\mathfrak{A}$ ansetzt in der Form $\mathfrak{A} = A_x = yH$. Die in (3) vorkommende Zahl n bedeutet dann die Quantenzahl eines Oszillators. Wir wollen zeigen, daß man dieselbe Bewegung auch in Polarkoordinaten quanteln kann, wenn man $\mathfrak{A}$ in der symmetrischen Form schreibt:

$$A_x = -\frac{1}{2} yH, \quad A_y = +\frac{1}{2} xH,$$

$$(\mathfrak{A}\,\mathrm{grad}) = \frac{H}{2}\frac{\partial}{\partial\varphi}.$$

Die Wellengleichung lautet dann in den Koordinaten r, φ, z:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{ieH}{\hbar c}\frac{\partial}{\partial\varphi} - \frac{e^2H^2}{4\hbar^2c^2}r^2 + \frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}\right)\psi = 0.$$

Mit dem Ansatz

$$\psi = R(r)\, e^{il\varphi}\, e^{ikz}$$

erhält man

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{d}{dr} - \frac{l^2}{r^2} + 2\alpha l - \alpha^2 r^2 + \frac{2m\varepsilon'}{\hbar^2}\right)R = 0, \qquad (20)$$

$$\alpha = \frac{eH}{2\hbar c} \qquad (21)$$

$$\varepsilon' = \varepsilon - \frac{(\hbar k)^2}{2m} = \varepsilon - \frac{p_z^2}{2m}. \qquad (22)$$

Um das asymptotische Verhalten von R abzuspalten, setzt man

$$R = e^{-\frac{\alpha}{2}r^2} \cdot u(r)$$

und findet leicht als Differentialgleichung für u

$$u'' + \frac{1}{r}(1 - 2\alpha r^2)u' + \frac{1}{r^2}(-l^2 + ar^2)u = 0 \qquad (23)$$

$$a = \frac{2m}{\hbar^2}\varepsilon' + 2\alpha(l - 1). \qquad (24)$$

Aus der zweigliedrigen Form von (23) folgt, daß sich u durch eine abbrechende Reihe darstellen läßt:

$$u = r^\gamma P(r, n_r).$$

wo $2n_r$ den Grad des Polynoms P bedeutet.

Man findet nach einer allgemeinen Regel für γ und n_r die Bedingungen

$$\gamma(\gamma - 1) + \gamma - l^2 = 0, \qquad \text{also } \gamma = |l|$$

$$2\alpha(|l| + 2n_r) + a = 0, \qquad \text{also wegen (24)}$$

$$\varepsilon' = \frac{\hbar^2\alpha}{m}(1 - |l| + l + 2n_r)$$

[7]) Handbuch l. c. S. 344 Gleichung (3, 29).

[8]) Vgl. z. B. Bethe, Handbuch l. c. S. 470.

und schließlich wegen (21) und (22)

$$\varepsilon = (2n_r - l + |l| + 1)\mu H + \frac{p_z^2}{2m}. \quad (25)$$

Dies ist unsere frühere Angabe (3). Die dort vorkommende Quantenzahl n hat also, in Polarkoordinaten gerechnet, nach (25) die Bedeutung

$$n = \begin{cases} n_r \ldots l > 0, \\ n_r + |l| \ldots l < 0. \end{cases} \quad (26)$$

Zusatz 2. Gleichung (14a) lautet, mit x statt $n + \frac{1}{2}$ geschrieben:

$$G(x) = -\bar{l}\sqrt{1 - \alpha x}, \quad \alpha = \frac{2\mu H}{\bar{\varepsilon}} \quad (27)$$

und gilt nach dem bei (16) Gesagten für $x < \bar{x} = \frac{1}{\alpha}$, während für $x > \bar{x}$ zu setzen ist

$$G(x) = 0. \quad (27a)$$

Dabei ist aber der Übergang von (27) zu (27a) nicht plötzlich, sondern kontinuierlich, da unsere ursprüngliche Definition von $G(x)$ analytisch-stetig war und die Diskontinuität nur durch die approximative Berechnung mittels (13) vorgetäuscht wird. Insbesondere steht die Kurve $G(x)$ für $x = \bar{x}$ nicht senkrecht auf der x-Achse, wie (27) besagen würde, sondern schmiegt sich ihr für $x \sim \bar{x}$ mit horizontaler Tangente an. Wir waren daher berechtigt, das zweite Glied rechts in Gleichung (17) an der oberen Grenze $x = \bar{x} \to \infty$ gleich Null zu setzen.

Das erste Glied rechts in (17) lautet mit $a = 0$, $b = \bar{x}$ nach (27)

$$\int_0^{\bar{x}} G(x)\,dx = \frac{2}{3}\frac{\bar{l}}{\alpha}(1 - \alpha x)^{3/2}\Big|_0^{\bar{x}} = -\frac{\bar{l}}{3}\frac{\bar{\varepsilon}}{\mu H}. \quad (28)$$

Dadurch erhält man nach Multiplikation mit $2C$ den in (18) mit I_0' bezeichneten Stromanteil

$$I_0' = \frac{16\pi}{3}\frac{e^2 m \bar{l}}{h^3}\bar{\varepsilon}F. \quad (29)$$

Wir müssen jetzt zwischen $\bar{\varepsilon}$ (Grenzenergie mit Magnetfeld) und $\bar{\varepsilon}_0$ (Grenzenergie ohne Magnetfeld) unterscheiden. Ihr Verhältnis ergibt sich, wenn wir die Zahl N der Leitungselektronen durch $\bar{\varepsilon}$ bzw. $\bar{\varepsilon}_0$ ausdrücken. Nach dem Schema (5) erhalten wir mit Magnetfeld:

$$N = \frac{2}{h^3}\int\int\int\int f_0\,dp_x\,dp_y\,dp_z = \frac{8\pi m\mu H}{h^3}\sum_n^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} f_0\,dp_z. \quad (30)$$

Für das letzte Integral schreiben wir nach einer partiellen Integration und Änderung der Integrationsgrenzen

$$-2\int_0^{\infty} p_z\frac{\partial f_0}{\partial p_z}\,dz = -2\int_0^{\infty} p_z\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\,d\varepsilon = 2(p_z)_{\varepsilon=\bar{\varepsilon}}.$$

Es ist aber nach (15) mit der Abkürzung α aus (27):

$$(p_z)_{\varepsilon=\bar{\varepsilon}} = \sqrt{2m\bar{\varepsilon}}\left(1 - \alpha\left(n + \frac{1}{2}\right)\right)^{1/2}.$$

Somit

$$N = \frac{8\pi(2m)^{3/2}\sqrt{\bar{\varepsilon}}\mu H}{h^3}\sum_{n=0}^{n}\left(1 - \alpha\left(n + \frac{1}{2}\right)\right)^{1/2}. \quad (31)$$

Führen wir die Summation wieder nach (17) aus, so ergibt sich

$$\sum = \int_0^{1/\alpha}(1 - \alpha x)^{1/2}dx - \frac{\alpha}{48} = \frac{2}{3\alpha}\left(1 - \frac{\alpha^2}{32}\right),$$

$$N = \frac{8\pi}{3}\frac{(2m\bar{\varepsilon})^{3/2}}{h^3}\left(1 - \frac{1}{8}\left(\frac{\mu H}{\bar{\varepsilon}}\right)^2\right), \quad (32)$$

ebenso wie bei Bethe, Handbuch, Gleichung (26, 18). Setzt man hier $H = 0$ und daher auch $\bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}_0$, so erhält man dieselbe Formel[1]), die schon in Gleichung (18) benutzt wurde, nämlich

$$N = \frac{8\pi}{3}\frac{(2m\bar{\varepsilon}_0)^{3/2}}{h^3}. \quad (32a)$$

Aus Gleichung (32) und Gleichung (32a) folgt nun

$$\bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}_0\left(1 + \frac{1}{12}\left(\frac{\mu H}{\bar{\varepsilon}}\right)^2\right). \quad (33)$$

Gleichung (29) geht daher über in

$$I_0' = \frac{16\pi}{3}\frac{e^2 m\bar{l}}{h^3}\bar{\varepsilon}_0 F\left(1 + \frac{1}{12}\left(\frac{\mu H}{\bar{\varepsilon}}\right)^2\right).$$

Benutzt man abermals (32a), so kann man auch schreiben

$$I_0' = \frac{e^2\bar{l}N}{\sqrt{2m\bar{\varepsilon}_0}}F\left(1 + \frac{1}{12}\left(\frac{\mu H}{\bar{\varepsilon}}\right)^2\right). \quad (34)$$

Hier bedeutet $\bar{l}$ die freie Weglänge, die zur Grenzenergie $\bar{\varepsilon}$ gehört. Wir müssen sie auf die

1) Vgl. Handbuch l. c. Gleichung (5, 10a).

Grenzenergie $\bar{\varepsilon}_0$ umrechnen, unter der wellenmechanisch (insbesondere bei den Alkalien) nahegelegten Annahme, daß l nur von der Energie abhängt (entgegen einem allgemeineren, von Peierls vertretenen Standpunkte). Dann gilt

$$l(\bar{\varepsilon}) = l(\bar{\varepsilon}_0) + (\bar{\varepsilon} - \bar{\varepsilon}_0)\left(\frac{\partial l}{\partial \varepsilon}\right)_{\varepsilon=\varepsilon_0}. \quad (35)$$

Wir führen (vgl. Handbuch Gleichung (6, 12)) die Abkürzung ein

$$A = 1 + \varepsilon \frac{\partial \log l}{\partial \varepsilon} \quad (36)$$

und erhalten aus (35) mit Rücksicht auf (33)

$$l(\bar{\varepsilon}) = l(\bar{\varepsilon}_0)\left(1 + \frac{A-1}{12}\left(\frac{\mu H}{\bar{\varepsilon}}\right)^2\right). \quad (37)$$

Einsetzen in (34) liefert:

$$I_0' = \frac{e^2 l(\bar{\varepsilon}_0) N}{\sqrt{2}\mu\bar{\varepsilon}_0} F\left(1 + \frac{A}{12}\left(\frac{\mu H}{\bar{\varepsilon}}\right)^2\right). \quad (38)$$

Nunmehr ist der erste Faktor rechts genau die Leitfähigkeit ohne Magnetfeld in der üblichen Form; mit F multipliziert gibt er den Strom I_0 ohne Magnetfeld. Wir haben also schließlich

$$\frac{I_0'}{I_0'} = 1 + \frac{A}{12}\left(\frac{\mu H}{\bar{\varepsilon}}\right)^2. \quad (39)$$

Dieses Resultat wurde in Gleichung (18b, c) benutzt. Bei den Alkalien erwarten wir $A = 3$[1]) Nach Gleichung (19) würde sich also bei den Alkalien eine negative longitudinale Widerstandsänderung ergeben. Bei Cu, Ag, Au, wo nach Ausweis des Thomson-Effektes A negativ ist, erwarten wir eine positive longitudinale Widerstandsänderung. Daß überhaupt eine Abhängigkeit von der freien Weglänge auftritt, und zwar in derselben logarithmischen Form A wie beim Thomson-Effekt, bei der Thermokraft usw., ist durchaus verständlich. Das bei Gleichung (19) genannte Resultat von Titeica, welches von der freien Weglänge unabhängig ist, dürfte zu sehr schematisiert sein.

1) Vgl. Bethe, Handbuch Ziffer 50a.

München, Institut für theoretische Physik der Universität.

(Eingegangen 13. November 1935)

BESPRECHUNGEN.

Sämtliche in diesem Heft besprochenen oder vom Verlag angezeigten Bücher sind in allen deutschen Buchhandlungen zu erhalten.

Fritz Schuster, Stadtgas-Entgiftung. (Chemie und Technik der Gegenwart, Bd. 14. Herausgegeben von Dr. H. Carlsohn.) 8°. VIII, 167 S. Mit 19 Abb. Leipzig 1935. S. Hirzel. Brosch. RM 7,60, Ganzleinen RM. 8.80.

Der Autor, der an der Entwicklung und Errichtung der ersten Stadtgas-Entgiftungsanlage der Welt (Hameln a. W.) wesentlichen Anteil hat, gibt in dem vorliegenden 14. Band der Sammlung „Chemie und Technik der Gegenwart" einen Querschnitt für die Fachleute aller Richtungen durch das für die moderne Stadtgaserzeugung erhebliches Interesse gewinnende Sondergebiet. Der in übersichtlicher Einteilung dargebotene, gründlich durchgearbeitete Stoff bietet auch der wissenschaftlichen und technischen Physik wichtige Aufgaben und Anregungen. Nach kurzem Hinweis auf die allgemeine Bedeutung des Gegenstands werden die physikalischen und chemischen Abtrennungsmethoden von Gasen aus Gasgemischen allgemein und für das Kohlenoxyd im besonderen dargestellt. Eingehende Behandlung ist, der Wichtigkeit entsprechend, dem homogenen und katalysierten Wassergasgleichgewicht, weiterhin dem Methangleichgewicht gewidmet. Ein besonderer Abschnitt umfaßt die Praxis der Stadtgasentgiftung, in die eine komplette Beschreibung und Betriebsberechnung der Hamelner Anlage aufgenommen ist. Abbildungen, Literatur-, Namen- und Patent-Verzeichnisse sind vorbildlich angeordnet und ermöglichen rascheste Informierung.

Dem auf dem Gebiete der Stadtgaserzeugung Schaffenden dürfte das Werk wertvolle Orientierung und Hilfe leisten. Aber auch dem allgemeiner, an den Methoden der Gasreinigung und Gasverarbeitung in Verbindung mit katalytischen Prozessen Interessierten verschafft das Buch einen einprägsamen Überblick über Entwicklung, Stand und Möglichkeiten des Gebiets. Die Darstellung bleibt, trotz der gebotenen Berücksichtigung einer Fülle von Einzelheiten, flüssig und anregend. Wolf.

Rudolf Doczekal, Absolute thermische Daten und Gleichgewichtskonstante. 8°. 69 S. Mit 32 Abb. Berlin 1935. Julius Springer. RM 6.60.

Aus den Literaturwerten für die spezifische Wärme und die Wärmetönungen bei Zustandsänderungen haben die Verfasser Wärmeinhalt, Entropie und thermodynamisches Potential für eine Reihe technisch wichtiger Elemente und Verbindungen abgeleitet. Die Ergebnisse sind für Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd, Kohlenstoff, Wasser, Kohlensäure, Methan und Benzol tabellarisch mitgeteilt. Ferner wurde die Gleichgewichtskonstante für einige Reaktionen ermittelt, an denen die angeführten Stoffe beteiligt sind.

Die Tabellen werden für viele technische Zwecke gute Dienste tun; ihr Wert aber wäre viel höher zu veranschlagen, wenn die Verfasser die Ergebnisse

der modernen thermodynamischen und statistischen Forschung als ausschließliche Grundlage ihrer Rechnungen gewählt hätten. Die vorliegende Form der Darstellung, die sich weitgehend noch auf empirische und als überholt anzusehende Zusammenhänge stützt, ist in vieler Hinsicht nur als ein verbesserungsfähiger Anfang zu bewerten.

Bei der Betrachtung des Buches drängte sich dem Referenten wieder die schon bei anderer Gelegenheit gewonnene Überzeugung auf, daß in Deutschland einem umfassenden chemisch-physikalischen Unterricht in Zukunft ein erheblich größeres Gewicht beigelegt werden muß als bisher. Andernfalls dürften die Möglichkeiten, die in der Verbindung von abstrakter Forschung und industriellen Erfordernissen liegen, in angelsächsischen Ländern bald besser bekannt sein als bei uns!

Clusius.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Bearbeitet von R. J. Meyer und Erich Pietsch. System-Nr. 4: Stickstoff. Lieferung 2. 8. Aufl. Gr.-8°. S. 283 bis 506. Fig. 11–42. Berlin 1935. Verlag Chemie G.m.b.H. RM 35.—.

In dieser Lieferung wird mit der Besprechung der Verbindungen des Stickstoffs begonnen; vor allem werden die Wasserstoffverbindungen: Stickstoffwasserstoffsäure, Hydrazin und Ammoniak behandelt. An der sorgfältigen Zusammenstellung und bewundernswerten Verarbeitung des umfangreichen Materials auf diesem Gebiet hat ein ganzer Stab von Mitarbeitern der Schriftleitung des Handbuches mitgewirkt.

Von allen Verbindungen wird in üblicher Weise Bildung, Darstellung, physikalische Eigenschaften, chemisches und elektrochemisches Verhalten besprochen. Das für Wissenschaft und Technik besonders wichtige Kapitel: „Bildung und Zerfall von Ammoniak" hat G.-M. Schwab, München, mit seinen Mitarbeitern H. Schneller und L. Rudolph verfaßt. Hierin werden in umfassender Weise die Gleichgewichtsbedingungen für Bildung und Zerfall von Ammoniak, die Katalyse und Reaktionskinetik und die neueren theoretischen Vorstellungen davon (Zwischenkörpertheorie, aktive Zentren, Mischkatalysatoren) behandelt.

Der ganze Text, insbesondere das Kapitel über die technische Darstellung von Ammoniak, ist durch eine große Anzahl von übersichtlichen und sauber gezeichneten Figuren erläutert.

Die Literatur wurde bis 1. Mai 1935 berücksichtigt.

Hans Fromherz.

Helvetica Physica Acta, La théorie des électrons dans les métaux. Gr.-8°. 87 S. Mit 11 Fig. Basel 1934. E. Birkhaeuser & Cie.

Die Elektronentheorie der Metalle ist heute vor zwei Aufgaben gestellt. Einmal muß es durch Gewinnung neuer mathematischer Methoden möglich werden, bisher nicht behandelte Probleme zu bewältigen, zum andern müssen die mehr oder weniger abgeschlossenen Teile der Theorie auf in gedanklicher und mathematischer Hinsicht möglichst einfache Form gebracht werden. In diesen beiden Richtungen bewegt sich der Inhalt des vorliegenden Heftes, Vorträge über Metalltheorie, die im Oktober 1934 an der Genfer Universität gehalten wurden. Wir gehen kurz auf die einzelnen Darstellungen des Heftes ein: Nordheim untersucht den Gültigkeitsbereich der Vorstellungen (freie Elektronen und mittlere freie Weglänge) der elementaren Sommerfeldschen Theorie und gibt unter Benutzung dieser anschaulichen Vorstellungen insbesondere der Leitfähigkeitstheorie eine durchsichtige Form. Bethe befaßt sich mit einer Methode von Wigner und Seitz zur Berechnung von Eigenwerten und Eigenfunktionen, deren Bedeutung für die Zukunft der Theorie darin liegt, daß sie es ermöglicht, auf rechnerischem Wege individuelle Eigenschaften der Metalle (insbesondere der Alkalien) zu erfassen. Peierls behandelt eine statistische Grundannahme der Theorie, und Brillouin berichtet in übersichtlicher Form über die verschiedenen Näherungen, in denen die Methode des „selfconsistent field" beim Metall durchgeführt werden kann. Bis hierher handelt es sich um größere Aufsätze zusammenfassender Art. Es folgen Berichte über bemerkenswerte Einzelergebnisse. Sommerfeld gibt eine Methode zur Berechnung der Austrittsarbeit an. Brillouin behandelt die Stromschwankungen in einem Leiter. Er geht dabei von hochinteressanten statistischen Betrachtungen aus, die für die spezielle Anwendung zu richtigen Ergebnissen führen dürften. (Ob sie sich allgemein rechtfertigen lassen, erscheint fraglich. Könnte man nicht statt der wahrscheinlichsten Verteilung bei festem Strom mit gleichem Recht z. B. die wahrscheinlichste Verteilung bei fester Gesamtwellenzahl benutzen?) Auf die individuelle Natur einzelner Metalle gehen Fowler und Jones ein, die Eigenschaften einiger Legierungen erklären und dabei die besondere Form der Kristallstruktur und des Energiespektrums der betreffenden Materialien berücksichtigen. Zusammenfassend ist zu sagen, daß das Heft dem mit den Hauptzügen der Metalltheorie vertrauten einen interessanten Ausschnitt der Fortschritte bietet, die diese Theorie in neuerer Zeit gemacht hat.

A. W. Maue.

W. Swietoslawski, Thermochimie. Gr.-8°. XIX und 379 S. Mit 40 Fig. Paris 1933. Librairie Felix Alcan. Geb. 60.— Fr.

Nach der Vorrede von G. Urbain und dem Vorwort des Verfassers will das vorliegende Buch einen Abriß der modernen Thermochemie darstellen. Es ist klar, daß diese reizvolle Aufgabe das Eingehen auf die verschiedensten Gebiete erfordert: die Methoden der Spektroskopie müßten in einem solchen Werk ebenso zu ihrem Recht kommen wie die Erörterung der Gittertheorie; und die Aufschlüsse, welche die Elektronenstoßversuche liefern, dürfen ebensowenig fehlen wie die statistischen Theorien, die uns heute erst die Hintergründe des Nernstschen Wärmetheorems verständlich machen. Natürlich wird man außerdem die altbewährten direkten kalorimetrischen Methoden in ihrer letzten Vollendung und Feinheit vorzufinden hoffen.

Der Leser, der die vorliegende Thermochemie in dieser Hoffnung zu Rate zieht, wird sich enttäuscht sehen. Das Buch behandelt in vier Abschnitten die Methoden der kalorimetrischen und thermochemischen Messungen, die Analyse der thermochemischen Daten, die Thermochemie der atomaren Bindungen und die chemische Affinitätslehre. Es krankt in seiner ganzen Anlage darin, daß es überall vom Standpunkt der reinen Kalorimetrie vor 1920 ausgeht und nach Bedarf durch

eingeschobene Abschnitte ergänzt und durch Fußnoten etwas modernisiert ist. So kommt es, daß die Apparaturen von Berthelot und Thomsen abgebildet und eingehend besprochen werden, während neue leistungsfähige Anordnungen nur kurze Erwähnung finden. Die indirekten, insbesondere die spektroskopischen Methoden sind in keiner Weise ihrer Bedeutung entsprechend dargestellt; lediglich einige Ergebnisse sind angeführt, ohne daß der Leser hinsichtlich ihrer Genauigkeit und Anwendbarkeit zu einem Urteil gelangen kann. Gänzlich verfehlt ist aber die Aufnahme des Nernstschen Wärmetheorems in der vorliegenden veralteten Fassung. Von den außerordentlichen Fortschritten, die auf diesem Gebiete durch deutsche und amerikanische Forschungen erzielt worden sind, wird man an keiner Stelle unterrichtet.

Faßt man die Aufgabe der Thermochemie erheblich enger, als es der Verfasser eigentlich beabsichtigt hat, und versteht man unter ihr im wesentlichen die Kenntnis von den Wärmetönungen chemischer Reaktionen, so vermag der zweite Teil des Buches mit seinen zahlreichen numerischen Angaben aus dem Gebiet der organischen Chemie noch am ehesten zu befriedigen.

Clusius.

Nachtrag zum Vorlesungsverzeichnis für das Winterhalbjahr 1935/36.

Universität Bonn. **Füchtbauer:** Experimentalphysik I: Mechanik, Wärmelehre, 5; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 6, für Vorgeschrittene, tägl.; Leitung selbständiger wissenschaftlicher Arbeiten, tägl.; Theoretische Mechanik. — **Grebe:** Physik für Mediziner I: Mechanik, Wärme, Akustik, 3; Einführung in die theoretische Physik: Vektoranalysis, Maxwellsche Theorie, 3; Anleitung zu selbständigen Arbeiten aus der Physik der Röntgenstrahlen, tägl. — **Szivessy:** Angewandte Physik: Optik, 4. — **Wever:** Technisch-physikalische Exkursionen, nach Vereinbarung g. — **Schmitz:** Allgemeine Elektrotechnik, 1; Wissenschaftliche Photographie und Kinematographie, 1; Tonfilm, Bildübertragung und Fernsehen, 1. — **Dreisch:** Flugtechnische Aerodynamik und Aufbau des Flugzeugs, 1; Wehrphysik, 1. —

Technische Hochschule Breslau. **Waetzmann:** Experimentalphysik I, 4, Besprechung, 1 g; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 3 und 2, für Fortgeschrittene, tägl.; Physikalisches Zwischenpraktikum, 6; Physikalisches Kolloquium (mit Schaefer), 2; Physikalisches Seminar, 2. — **Fues:** Theoretische Physik I: Mechanik der Punkte und der starren Körper, 4. — **Groß:** Schulphysik II: Elektrizität, Magnetismus, Optik, 1; Übungen in der Ausführung physikalischer Experimente im Schulunterricht, 2. — **Ebert:** Einführung in die Röntgenographie II: Struktureller Teil, 3; Röntgenographische Praktika, für Anfänger II: Struktureller Teil, 3; Röntgenographische Praktika, für Anfänger II: Struktureller Teil, 3; Diaskopischer Teil: Grobstruktur, für Fortgeschrittene, halb- und ganztägig; Röntgenographische Forschungsarbeiten, halb- und ganztägig. —

Technische Hochschule Danzig. **Buchwald:** Theorie der Elektrizität und des Magnetismus, 4, Übungen, 14tägig, 1 g; Grundlagen der Statistik, 1; Arbeiten für Fortgeschrittene, tägl.; Atomphysik, 2; Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene I (mit Kossel), tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Kossel), 1 g. — **Kalähne:** Physik der Hochfrequenz I: Allgemeine Grundlagen, 1; Photographie und Reproduktionsverfahren, 1; Ausgewählte Kapitel der wissenschaftlichen Photographie, 1; Übungen in Photographie I, 3, II, 4, Photographisches Praktikum für Fortgeschrittene, tägl.; Radiophysikalisches Praktikum I und II, 4, III, für Fortgeschrittene, tägl. — **Kossel:** Experimentalphysik I, 4, Ergänzungen, 1; Bau und Energiegehalt des festen Körpers, 14tägig, 1; Kleines physikalisches Praktikum (mit Wolf), 4 und 3; Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene II, tägl. — **Koschmieder:** Wetterkunde, 2, Übungen, 2; Meteorologische Optik, 2. — **Wolf:** Strukturbestimmung durch Röntgenstrahlen, 1; Demonstrationspraktikum, 2: Einführung in das kleine physikalische Praktikum, 1; Handfertigkeitspraktikum, 4. —

Universität Erlangen. **Gudden:** Experimentalphysik I: Mechanik, Schwingungslehre, Wärme, 5 und 4; Übungen im Beobachten und Messen für Anfänger, 4, für Fortgeschrittene (mit Mönch), 8; Übungen in der schriftlichen und mündlichen Darlegung, 1 g; Besprechung physikalischer Tagesfragen (mit Reiger, Rump und Mönch), 1 g; Wissenschaftliche Arbeiten, ganztägig. — **Reiger:** Theoretische Physik: Optik, 4; Übungen: Elektrizität, 1, Theoretische Physik, 1; Wissenschaftliche Arbeiten, ganztägig. — **Rump:** Strahlenkunde: Elektrische Wellen, Licht-, Röntgen-, Radium-, Korpuskularstrahlen, 1. — **Mönch:** Experimentalphysik: Elektrizität, 2. —

Universität Gießen. **Gerthsen:** Experimentalphysik: Elektrizität und Optik, 4; Licht und Materie, mit Experimenten, 1 g; Physikalisches Kolloquium (mit Bechert und Cermak); Physikalisches Praktikum (mit Cermak), 6 und 3; Anleitung zu selbständigen physikalischen Arbeiten (mit Cermak), tägl. — **Cermak:** Handfertigkeitspraktikum, 3; Experimentalphysik für Fortgeschrittene: Metallische und elektrolytische Leitung, 2; Physikalisches Seminar für Lehramtskandidaten, 14tägig, 2. — **Bechert:** Theorie der Elektrizität und des Magnetismus, 3; Übungen zur Elektrodynamik, 1; Hydrodynamik und Elastizitätslehre, 2; Ausgewählte Probleme aus der Atomtheorie, 1; Seminar über moderne Fragen der theoretischen Physik, 14tägig, $1^1/_2$ g; Anleitung zu selbständigen Arbeiten aus der theoretischen Physik, tägl. g. — **Uller:** Theorie und Technik des elektrischen Gleich- und Wechselstroms II, 1; Strömungs- und Fluglehre, 2; Anleitung zu selbständigen theoretisch-physikalischen Arbeiten, tägl. — **Lihotzky:** Einführung in die Theorie der optischen Abbildungsinstrumente, 1; Kolloquium über Fragen der angewandten Optik, 1 g. —

Universität München. **Gerlach:** Experimentalphysik: Mechanik, Akustik, Wärme, 4, Ergänzung, 1; Physikalische Übungen für Anfänger, Kurs a und b, 4, Ergänzungskurs c (mit Schütz), 4; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten (mit Rüchardt und Schütz), tägl.; Übungen für

Fortgeschrittene (mit Schütz), tägl. *g*; Physikalisches Seminar (mit Rüchardt und Schütz), $1^1/_2$ *g*. — **Sommerfeld:** Mechanik, 4, Übungen, $1^1/_2$ *g*; Seminar, 2 *g*; Spezielle Probleme der Wellenmechanik, 1 *g*. — **Rüchardt:** Höhere Experimentalphysik I: Mechanik und Hydrodynamik, $2^1/_2$. — **Schütz:** Eigenschaften der Materie I, 2. — **Scherzer:** Einführung in die Atomtheorie, 3; Quantentheorie der Stoßprozesse, 2. — **Schmauss:** Meteorologie I, 4, Übungen und Ergänzungen, 1. — **Geiger:** Übungen im Gebrauch meteorologischer Meßgeräte, 2. —

Technische Hochschule München. **Zenneck:** Experimentalphysik, I: Mechanik, Akustik, Wärme, Optik, Magnetostatik, Elektrostatik, 4; Ausgewählte Kapitel der Experimentalphysik, 1; Physikalisches Praktikum, 4 oder 8, für Fortgeschrittene (mit Kulenkampff), halbtägig; Wissenschaftliche physikalische Arbeiten (mit Kulenkampff) tägl. — **Frank:** Experimentalphysik I: Mechanik, Wärme, Elektrizität I, 4; Angewandte Physik, einschließlich Elektrotechnik I, 1; Übungen, 2; Feldmessen und Nivellieren für Landwirte, 14tägig, 1; Physikalisch Übungen für Landwirte, 2; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten aus Physik, tägl. — **Meissner:** Technische Physik IV: Ausgewählte Kapitel aus dem Gesamtgebiet, 3; Technisch-Physikalisches Praktikum, 4; Anleitung zur Ausführung wissenschaftlicher Arbeiten auf dem Gebiet der technischen Physik; halb- oder ganztägig. — **Fischer:** Grundzüge der Physik I: Mechanik, Akustik, Wärmelehre, 3; Elemente der theoretischen Physik I: Mechanik, Elastizität, Hydrodynamik, Akustik, 3; Ausgewählte Kapitel aus der Physik: Grundsätzliche Begriffe, Gesetze und Methoden, 2; Praktisch-physikalische Übungen mit besonderer Berücksichtigung der Lehramtsanwärter, 4; Einführung in die wissenschaftlichen Methoden der Physik: Anleitung zu selbständigen Arbeiten, 8. — **Ammann:** Kinematographie I, 1. — **v. Angerer:** Experimentalphysik für Fortgeschrittene III: Physikalische Optik, Spektroskopie, Photographie, 2. — **Aumann,** Integralgleichungen der mathematischen Physik, 2. — **Dieckmann:** Luftelektrizität, 1; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten aus dem Gebiete der angewandten Physik, ganz- oder halbtägig. — **Huber:** Meteorologie und Klimatologie, 2; Meteorologisches Seminar, 1. — **Kulenkampff:** Ausgewählte Fragen der neueren Physik I, 1. — **N. N.:** Einführung in die Gesetze der Wärmeübertragung: Leitung, Konvektion, Strahlung, 1, Übungen, 1. —

Technische Hochschule Stuttgart. **Regener:** Experimentalphysik (Hauptstufe), 4, Ergänzung, 2; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 3—6, für Fortgeschrittenere, 6; Physikalische Übungen für Bauingenieure, 14tägig, 2; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl.; Physikalisches Kolloquium: Besprechung neuerer Arbeiten (mit Ewald und Glocker), $1^1/_2$. — **Kramer:** Einführung in die wissenschaftliche Photographie, 3. — **Ewald:** Theoretische Physik III: Elektrodynamik, 4; Theoretikum in Physik (mit Hönl), 3; Seminar über Atomphysik (mit Hückel und Hönl), 2; Anleitung zu Arbeiten auf dem Gebiet der theoretischen Physik, nach Vereinbarung. — **Hückel:** Das Licht als Mittel zur Erforschung des Molekülbaues, 2; Aufbau der Atomkerne, 2, Übungen, 1. — **Hermann:** Thermodynamik der stofflichen Eigenschaften von Kristallen, 1. — **Hönl:** Strahlungstheorie, 2. — **Braunbek:** Übungsbeispiele in Physik I und II, 2. — **Glocker:** Röntgentechnik, 2; Röntgenpraktikum für Anfänger, 3, für Fortgeschrittene (mit Dehlinger), 3; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten im Röntgenlaboratorium (mit Dehlinger), tägl.; Materialprüfung mittels Röntgenstrahlen, 1, Übungen (mit Dehlinger), 3. — **Dehlinger:** Aufbau und Technologie kristalliner Stoffe: Metallphysik, 1. — **Reiher:** Wärmeübertragung, mit Beispielen: Gesetze der Wärmeübertragung, 2; Technisch-physikalische Meßmethoden, 2; Technisch-physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene, 1, Übungen, 2; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten im Institut für Schall- und Wärmeforschung, tägl. — **Kleinschmidt:** Allgemeine Meteorologie, 2. —

Universität Tübingen. **Geiger:** Experimentalphysik, 4; Physikalische Übungen für Anfänger, 4, für Fortgeschrittene, 8 oder 4, für Mediziner, 3; Wissenschaftliche Untersuchungen, tägl.; Physikalisches Kolloquium, 2 *g*. — **Braunbek:** Theoretische Physik B: Elektrodynamik, 4, Übungen, 1 *g*. — **Fesefeldt:** Mathematische Ergänzungen zur Experimentalphysik: Mechanik und Akustik, insbesondere Schallmessungen, 1. — **Back:** Spektroskopie, Atombau und Quantenmechanik, 2. —

Technische Hochschule Wien. **Mache:** Physik: Optik, Wärmelehre, 2; Experimentalvorlesung über Elektrizität und Magnetismus, 3; Physikalische Optik: Wellenoptik, 2; Physikalisches Praktikum II (mit Aigner und Petritsch), 30. — **Flamm:** Physik: Elektromagnetische Lichttheorie, 2; Geometrische Optik: Strahlenoptik, 2; Partielle Differentialgleichungen der Physik, 3; Physikalische Rechenübungen, 1; Physikalisches Seminar, Wahlausbildung Fortgeschrittener, 1. — **Aigner:** Physik, 3; Hochfrequenzphysik, Elektroakustik und Elektrooptik, Tonfilm und Fernsehen, 3, Laboratoriumsübungen (mit Petritsch), 9. — **Bauer:** Einführung in die Theorie der Atomspektren, das Bohrsche und das Schrödingersche Atommodell, 2; Wechselwirkung zwischen Licht und Materie, 1. — **Hofbauer:** Wärmeübergang, 2. —, **Regler:** Einführung in die Röntgenphysik, 2. — **Schober:** Optische Instrumentenkunde, 1; Beleuchtungstechnik, 3; Übungen, 1. — **Schmid:** Physikalische Chemie für Physiker, 2. — **N. N.:** Wetter- und Klimalehre für Ingenieure, $1^1/_2$. —

Universität Würzburg. **Harms:** Experimentalphysik I: Mechanik, Elektrizitätslehre, 3, für Fortgeschrittene: Wärmelehre, 2; Physikalisches Praktikum für Mathematiker und Naturwissenschaftler (mit Döpel), 6 und 3, für Fortgeschrittene, halbtägig; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten (mit Döpel), tägl. — **Döpel:** Einführung in die Astrophysik, 1. — **Ott:** Mechanik, 4, Übungen, 1 *g*; Vektorrechnung mit Einführung in die theoretische Physik, 2. —

Angebote.

Aus Privathand zu verkaufen

Jahrbuch der Radioaktivität	Bd. 1—20
Annalen der Physik	Bd. 10—73
Verh. der Dtsch. Physik. Gesellschaft	Bd. 10—21
Physikalische Zeitschrift	Bd. 11—34
Zeitschrift für Physik	Bd. 1—70
Zeitschrift für technische Physik	Bd. 1 u. ff.
Die Naturwissenschaften	Bd. 12 u. ff.

Näheres unter **S. H. 57** an den Verlag der Zeitschrift.

Verantwortlicher Schriftleiter: Professor Dr. P. Debye, Leipzig. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: A. Plohmann, Leipzig. — Verlag S. Hirzel, Leipzig C 1, Königstr. 2. — Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig. — DA. III. Vj. 1935: 1400. — Zur Zeit gilt Anzeigenpreisliste 3. — Printed in Germany.